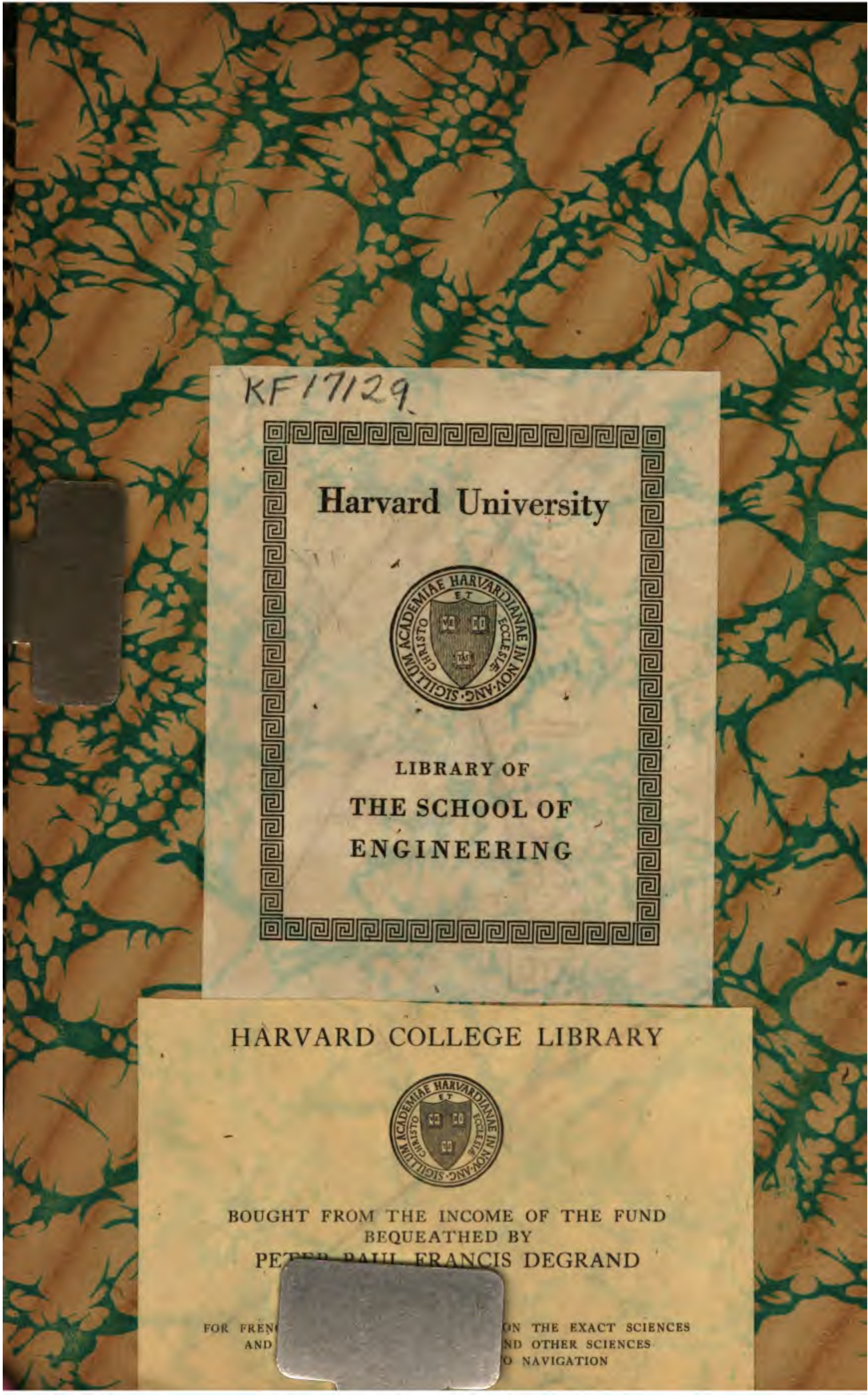
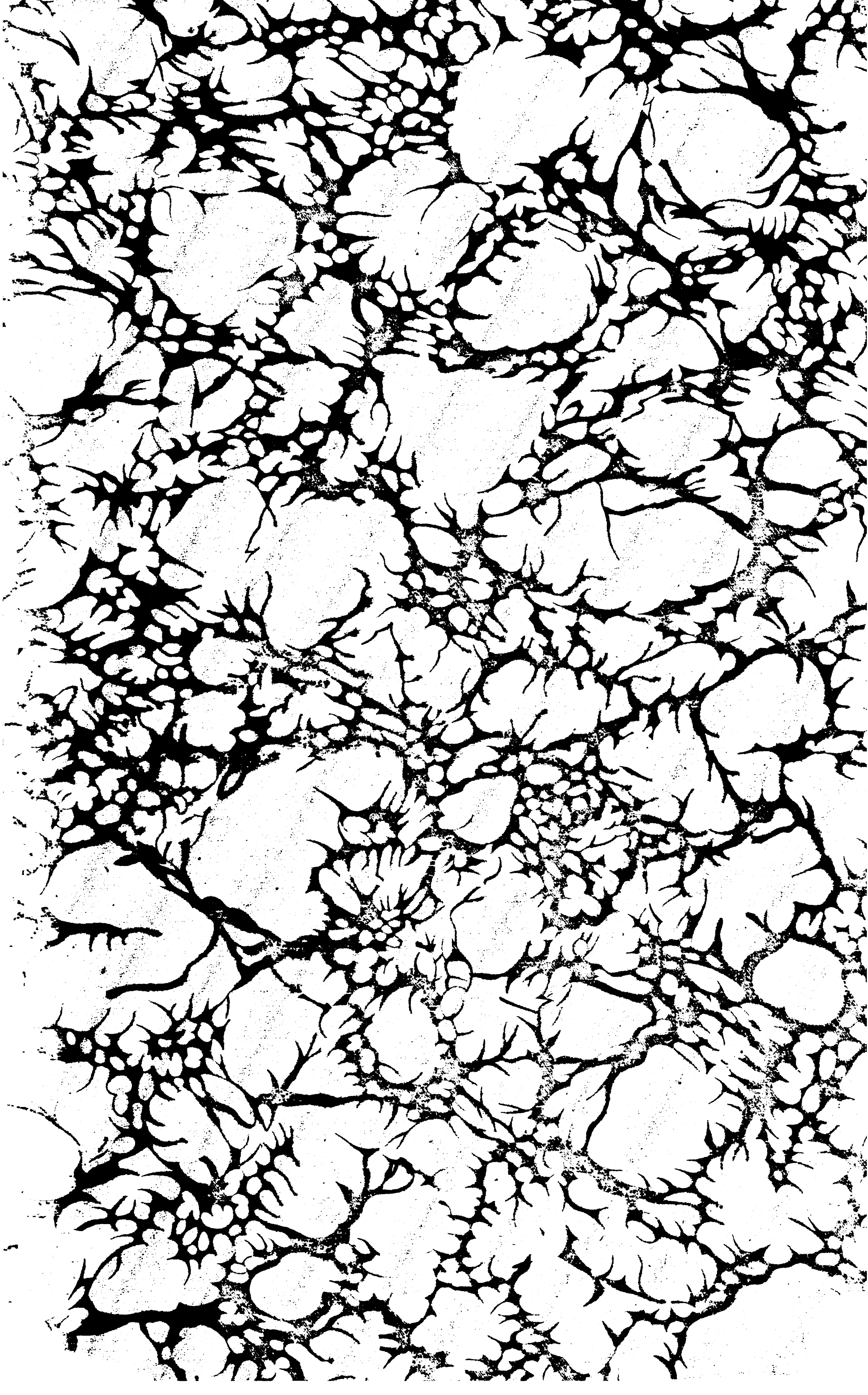

KF
17129
HN 4R1D %
HARVARD ENGINEERING SCHOOL





LIQUÉFACTION

DES

MÉLANGES GAZEUX

PAR

F. CAUBET

Docteur ès Sciences

Chef des Travaux de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Chargé d'une Conférence complémentaire de Physique expérimentale
à la Faculté des Sciences (Université de Bordeaux)



PARIS

LIBRAIRIE SCIENTIFIQUE A. HERMANN

LIBRAIRE DE S. M. LE ROI DE SUÈDE ET DE NORWÈGE

8, rue de la Sorbonne, 8

1901

A

M. Pierre DUHEM

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT

PROFESSEUR DE PHYSIQUE THÉORIQUE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

Témoignage de reconnaissance et d'affection

F. CAUBET

PREMIÈRE THÈSE

LIQUÉFACTION

DES

MÉLANGES GAZEUX

CHAPITRE I[er]

Introduction — Historique — Bibliographie

§ 1. — *Le phénomène découvert par MM. Cailletet et Van der Waals et observé par Andrews.*

Le point de départ des recherches entreprises sur la liquéfaction des mélanges gazeux est une observation inattendue, faite en 1880 par M. L. Cailletet (1).

En comprimant à température constante un mélange de 1 volume d'air et de 5 volumes d'anhydride carbonique, on observe qu'une partie du mélange prend l'état liquide sous une pression modérée. En continuant à augmenter la pression lentement, pour conserver une température constante, le liquide disparaît pour une certaine valeur plus élevée de cette pression. Le liquide apparaît de nouveau, quand la pression diminue graduellement, et pour une valeur égale à celle qui avait provoqué la disparition.

Ce phénomène de la transformation du liquide en vapeur par compression isothermique a reçu de M. Kuenen le nom de *condensation rétrograde.*

(1) Cailletet, *Comptes rendus,* t. XC, p. 210; 1880 (*Journal de physique,* 1re série, t. IX, p. 192; 1880).
Cailletet et Hautefeuille, *Comptes rendus,* t. XCII, p. 901; 1881.

La pression pour laquelle le ménisque disparaît ou se reforme, dépend pour un mélange déterminé de la température de l'expérience; cette pression est d'autant plus basse que la température est plus élevée.

L'exactitude de cette loi ressort de l'inspection du tableau suivant, qui résume les observations de M. L. Cailletet :

Température	Pression de disparition ou de réapparition du ménisque
—	—
5°,5	132 atmosphères.
10	124 —
13	120 —
18	113 —
19	110 —

A 21°, le mélange ne peut prendre l'état liquide sous aucune pression, même au-dessus de 350 atmosphères.

L'année suivante, M. Cailletet (1) observa des phénomènes analogues, en étudiant un mélange d'hydrogène et d'anhydride carbonique.

En 1881, M. Van der Waals (2), sans avoir aucune connaissance des faits précédents, les observa sur un mélange de 9 volumes d'air et de 1 volume de gaz carbonique. Ce mélange, soumis à une compression croissante, à température constante, donna les résultats consignés dans le tableau suivant; dans ce tableau, t est la température centigrade, P la pression pour laquelle le liquide apparaît, P′ celle pour laquelle il disparaît; ces pressions sont évaluées en atmosphères.

t	P	P′
—	—	—
29°	77,5	95
20,4	72	103
19,2	72	106
2	72	149

(1) Cailletet apud Jamin, *Comptes rendus*, t. XCVI; 1883 (*Journal de physique*, 2e série, t. II, p, 389; 1883.

(2) J.-D. Van der Waals, *Die Continuität des gasförmigen und flussigen Zustandes*, trad, par F. Roth; p. 143, Leipzig; 1881.

Pour un mélange de 7 volumes d'anhydride carbonique et de 3 volumes d'acide chlorhydrique on obtient :

t	P	P'
29°,5	69	115
0	39	198

Enfin, le 18 mars 1886, M. Stokes communiquait à la Société royale de Londres un mémoire posthume d'Andrews [1], dans lequel cet illustre physicien avait étudié des mélanges d'azote et de gaz carbonique.

Les principaux résultats de ce mémoire sont les suivants :

1° Un mélange de 3 volumes de gaz carbonique et de 4 volumes d'azote ne peut être liquéfié sous aucune pression, même à 2° C.

2° Un mélange de 6 volumes de gaz carbonique et de 1 volume d'azote se comporte de la manière suivante :

A 3°,5 le liquide apparaît sous une pression de 48,3 atmosphères, la quantité de liquide augmente quand on augmente la pression, et à 102 atmosphères la dernière bulle de gaz disparaît, tout le système est à l'état liquide. Mais à une température plus élevée, le phénomène observé par MM. Cailletet et Van der Waals se produit : Apparition du liquide pour une certaine pression ; disparition, à la même température, pour une pression plus élevée.

3° Avec un mélange de 3,43 volumes de gaz carbonique et de 1 volume d'azote, Andrews trouve les nombres suivants :

t	P'	P'
6°,3	68,7	113,2
9 ,9	76,6	107,8
13 ,2	91,6	103,2

§ 2. — *La production des états d'équilibre. L'agitateur de M. Kuenen.*

Ce phénomène étrange de la condensation rétrograde est resté à l'état de pure curiosité jusqu'en 1892. Les conditions dans lesquelles

(1) Andrews, *On the properties of matter in the gaseous and liquid States, under various conditions of temperature and pressure* (*Philosophical Transactions*, 178, 57 ; 1888).

il était observé étaient mauvaises, et ne pouvaient conduire à des résultats précis et constants.

« Il est difficile, dit Andrews, de fixer avec précision la pression exacte sous laquelle, à une température donnée, les dernières traces de la surface de séparation disparaissent; mais on peut obtenir un point *bien défini,* en diminuant la pression jusqu'à l'apparition d'un brouillard. La surface de séparation du liquide reparaît aussitôt sous forme estompée. L'aspect de ce brouillard est remarquable. Il occupe dans le tube plusieurs millimètres de hauteur, et, lorsque la surface *plane* de séparation apparaît, elle se manifeste non pas dans la région médiane de ce brouillard, mais un tiers plus bas. »

Déjà pour les fluides uniques, et au voisinage immédiat de leur point critique, les phénomènes observés présentent une grande variabilité. Ces phénomènes ont été étudiés principalement par MM. de Heen (1), Gouy (2), le prince Boris Galitzine (3) et F.-V. Dwelshauvers-Dery (4).

En particulier, les expériences de M. Gouy, faites avec des tubes de Natterer, offrent une grande netteté.

Citons ce qu'elles présentent d'essentiel :

« 1° *Etat final.* — Le tube de Natterer, immergé dans un bain à température constante et uniforme, *est retourné bout pour bout un grand nombre de fois,* puis laissé en repos. Peu à peu, l'épaisse émulsion qui s'est formée se sépare en liquide et vapeur, et il s'établit un état qui paraît persister indéfiniment, qui ne dépend pas des conditions antérieures, mais qui dépend de la température à laquelle on opère. Cet état *final* est caractérisé par un certain niveau du liquide dans le tube.

» 2° *Etats variables.* — Supposons qu'on prenne le tube à la température ambiante de 20° environ, et qu'on le place *sans l'agiter* dans le bain, à une température θ voisine de 31°. Au bout d'une heure ou deux, la température étant établie, on constate que le niveau est fort loin de la position qui correspond à l'état final relatif à la température θ. La différence est d'un sens tel qu'elle indique que le liquide est plus

(1) De Heen, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique,* 3e série, t. XXIV, p. 267; 1892.

(2) Gouy, *Comptes rendus,* t. CXVI, p. 1289; 1893.

(3) Boris Galitzine, *Wiedemann's Annalen,* Bd L., p. 251; 1893.

(4) Dwelshauvers-Dery, *Bulletin de l'Académie royale de Belgique,* 3e série, t. XXX, p. 570; 1895.

dense, et la vapeur moins dense que dans l'état final. Les conditions restant les mêmes, le niveau se déplace avec le temps. Cette marche n'est pas terminée *au bout d'une semaine*, et paraît devoir aboutir à l'état final relatif à la même température θ. »

Ces expériences de M. Gouy montrent bien qu'au voisinage du point critique, la masse fluide enfermée dans le tube de Natterer *n'est pas, en général, dans un état d'équilibre.*

Si cette masse fluide *n'a pas été préalablement soumise à une longue agitation*, elle peut au même instant se présenter sous un grand nombre d'états variables d'un point à l'autre du tube, chacun de ces états variant lui-même avec le temps, à température constante.

Le seul moyen d'observer le système à une température donnée, dans cet état d'équilibre unique et déterminé que M. Gouy appelle *l'état final*, c'est *d'agiter longuement* le tube de Natterer.

Mais s'il est facile de retourner bout pour bout un tube de Natterer, il est impossible d'agiter de cette manière la masse fluide enfermée dans un tube de Cailletet, et cependant cette agitation s'impose, si, à une température donnée, on veut produire l'état d'équilibre et observer des phénomènes constants.

Pour réaliser cette agitation, M. Kuenen (1) a eu l'idée très ingénieuse d'introduire dans le tube à compression un petit index de fer doux, facile à promener dans la masse gazeuse au moyen d'un électro-aimant extérieur. L'emploi de cet agitateur, dans l'étude des mélanges gazeux, a fait disparaître un certain nombre d'apparences observées par plusieurs physiciens, et dues à ce que l'état d'équilibre n'était pas atteint.

Par exemple : dans l'étude des mélanges d'anhydride sulfureux et d'anhydride carbonique, M. Raoul Pictet (2) a constaté la présence de trois couches liquides superposées, surmontées d'une couche de vapeur.

D'après M. Wroblewski (3) le mélange de $\frac{5}{6}$ d'anhydride carbonique et de $\frac{1}{6}$ d'air, donne en se liquéfiant deux couches liquides. M. Dewar (4) a fait une observation analogue sur un mélange d'anhydride carbonique et de sulfure de carbone.

(1) Kuenen, *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, série D, t. I, p. 270; 1897.

(2) Raoul Pictet, *Comptes rendus*, t. C, p. 329; 1885.

(3) Wroblewski, *Wiedemann's Annalen*, t. XXVI, p. 134; 1885.

(4) Dewar, *Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXX, p. 538; 1880.

On trouvera plus loin une étude détaillée des mélanges d'anhydre carbonique et d'anhydride sulfureux. L'agitateur de M. Kuenen ayant été employé, les trois couches liquides observées par M. Raoul Pictet n'ont jamais été aperçues, et on a toujours obtenu une *couche liquide unique* surmontée d'une couche de vapeur, homogènes toutes deux.

En possession de son agitateur, M. Kuenen a pu pousser plus loin que ses devanciers l'étude de la compressibilité des mélanges gazeux, construire un certain nombre d'isothermes, et donner quelques exemples de la physionomie quantitative du phénomène de la condensation rétrograde.

M. J. Verschaffelt (1) a publié des observations analogues sur des mélanges de gaz carbonique et d'hydrogène. Enfin MM. Hartman (2) et Baly (3) ont cherché à déterminer dans quelques cas particuliers, et par des méthodes directes, les compositions du liquide mixte et de la vapeur mixte qui se trouvent en présence.

§ 3. — *Les travaux théoriques.*

A côté de ces travaux expérimentaux, il convient de citer les travaux théoriques qui les ont toujours guidés, et souvent provoqués. En 1883, Jamin (4) a proposé une théorie du curieux phénomène découvert par Cailletet et par Van der Waals, Remarquant que le point critique d'un fluide unique est le point où le gaz et la vapeur ont même densité, Jamin suppose qu'à cette température, le liquide ne cesse pas d'avoir des propriétés distinctes de celles de la vapeur, mais qu'ayant même densité que cette vapeur, il demeure mélangé avec elle, formant ainsi un fluide homogène en apparence. Etendant cette remarque au mélange des deux fluides air et acide carbonique, par exemple, il suppose que la disparition du liquide sous une pression suffisamment élevée est une disparition apparente. Le liquide mixte subsiste toujours, bien que sa densité soit devenue égale à celle de la vapeur

(1) J. Verschaffelt, *Académie des Sciences d'Amsterdam,* séance du 28 déc. 1898.

(2) Hartman, *Communications from the physical laboratory at the University of Leiden,* n° 56, 26 mai 1900.

(3) Baly, *On the distillation of liquid air (Philosophical Magazine,* juin 1900).

(4) Jamin, *Sur le point critique des gaz liquéfiables. (Comptes rendus,* t. XCVI; 1883. — *Journal de physique,* série 2, t. II, p. 389; 1883).

mixte. Ce liquide mixte est diffusé dans la vapeur, on ne peut plus l'en distinguer.

Si cette théorie est vraie, le liquide doit disparaître sous une pression d'autant plus élevée que le gaz mélangé à l'acide carbonique est plus difficilement liquéfiable. Ainsi, pour faire disparaître le liquide, il faudra employer une pression plus élevée, si le deuxième composant est l'hydrogène que si ce deuxième composant est l'air. Ce résultat, prévu par Jamin, a été vérifié par Cailletet. Mais en admettant l'explication de Jamin sur la disparition du liquide, il semblerait qu'en continuant la compression du système, la densité du mélange gazeux dût devenir supérieure à celle du mélange liquide, et qu'en conséquence, celui-ci dût se rassembler à la partie supérieure du tube. « C'est un second essai, dit M. Jamin, que j'ai proposé à M. Cailletet, qui s'est empressé de le tenter ; il n'y a pas réussi, mais je ne désespère pas. »

La théorie de M. Jamin présente une difficulté non moins sérieuse. Il ne suffit pas que les deux fluides aient même densité pour constituer un mélange homogène ; les expériences de Plateau sur l'équilibre des liquides soustraits à l'action de la pesanteur le démontrent ; il faut encore que les attractions moléculaires soient les mêmes. Au point critique d'un fluide unique, cette condition est évidemment satisfaite, si l'on admet que le liquide et la vapeur y deviennent identiques. Mais il n'y a point d'apparence que deux mélanges d'acide carbonique et d'air, l'un liquide et l'autre gazeux, aient les mêmes attractions moléculaires, au moment où ils ont la même densité. Malgré ces difficultés, l'explication proposée par Jamin est encore admise par MM. Cailletet et Colardeau (1) en 1889. On verra au chapitre VI que l'expérience condamne la théorie de Jamin, et qu'au moment de la disparition du liquide, le liquide et la vapeur coexistants sont loin d'avoir la même composition et le même volume spécifique.

Des travaux théoriques importants sur la liquéfaction des mélanges gazeux sont dus à MM. J. D. Van der Waals, Kuenen et Korteweg. Ces travaux ont été développés au moyen de la considération d'une certaine surface que M. Van der Waals appelle la surface ψ. Les phénomènes sont représentés sous une forme géométrique particulière, et,

(1) Cailletet et Colardeau, *Sur l'état de la matière au voisinage du point critique* (*Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XVIII, p. 269 ; 1889).

en outre, M. Van der Waals admet quelques hypothèses touchant la forme explicite de certaines fonctions de la concentration : forme que la thermodynamique n'impose pas.

M. Van der Waals considère le potentiel thermodynamique interne, qu'il désigne avec Gibbs par

$$\psi = \psi(x, v, T).$$

T est la température absolue du mélange.

v, le volume spécifique.

x, la concentration définie par la relation

$$x = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

m_1 et m_2 étant les masses respectives des deux fluides qui constituent le mélange.

m_2 est la masse du fluide dont la température critique est la plus élevée.

Si on suppose que la température absolue T demeure constante, la relation

$$\psi = \psi(x, v, T)$$

représente une surface. C'est au moyen de cette surface que M. Van der Waals étudie les propriétés des mélanges gazeux.

Les hypothèses de M. Van der Waals ont pour objet de déterminer la forme de la fonction ψ. Ces hypothèses sont les suivantes :

1° En premier lieu, M. Van der Waals admet que le volume spécifique, la pression, et la température absolue d'un mélange gazeux, sont liés par la relation :

$$\text{(1)} \qquad P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Cette relation est analogue à celle déjà proposée par M. Van der Waals pour les fluides uniques; mais tandis que, pour ces derniers, a et b sont des constantes; pour les mélanges, a et b sont des fonctions de la concentration x.

2° La deuxième hypothèse de M. Van der Waals consiste à assigner à ces fonctions de la concentration la forme suivante :

$$\text{(2)} \qquad \begin{cases} a = a_1(1-x)^2 + 2a_{12}x(1-x) + a_2x^2 \\ b = b_1(1-x)^2 + 2b_{12}x(1-x) + b_2x^2. \end{cases}$$

a_1, a_{12}, a_2, b_1 b_{12}, b_2 sont six constantes.

3°. Au moyen des hypothèses précédentes et de l'équation

$$\frac{\partial}{\partial v}\psi(x, v, T) + P = 0,$$

M. Van der Waals détermine la fonction ψ à une fonction arbitraire près des variables x et T. Grâce à une série de considérations, dont la rigueur pourrait prêter à quelques critiques, M. Van der Waals supprime cette fonction arbitraire, et la fonction ψ se réduit à la forme

$$\psi = -\log(v - b) - \frac{a}{v} + RT[x\log x + (1 - x)\log(1 - x)].$$

Dans cette expression de ψ, a et b ont les valeurs déterminées par les équations (2).

Déjà en 1888, M. Duhem avait proposé d'abandonner la théorie de Jamin, et de déduire la théorie de la liquéfaction des mélanges gazeux des principes énoncés par J. Willard Gibbs. Depuis, M. Duhem a complété ce premier travail par une série de publications et de mémoires, dont la substance se retrouve entièrement dans l'exposé magistral qu'il a fait de cette question au tome IV de son traité élémentaire de mécanique chimique, fondée sur la thermodynamique.

Dans les travaux de M. Duhem, le mode de représentation géométrique des phénomènes diffère de celui de M. Van der Waals. Le développement de la doctrine ne fait, à aucun moment, intervenir des hypothèses particulières sur les formes des fonctions, en dehors des principes généraux de la thermodynamique.

Les deux doctrines parallèles marchent parfaitement d'accord, et pendant ces dernières années, leurs conséquences identiques se sont fréquemment enchevêtrées. Durant le cours de ce travail, on trouvera de nombreuses citations de l'ouvrage de M. Duhem; on pourra voir ainsi jusqu'à quel point la théorie fondée sur les idées de Gibbs est en conformité avec l'expérience.

§ 4. — *Objet de ce travail.*

Pour les divers groupes de deux gaz qu'ils ont choisis, MM. Kuenen et Verschaffelt n'ont étudié qu'un petit nombre de concentrations, très éloignées les unes des autres. Les isothermes construites ne correspondent, en général, qu'à la partie homogène vapeur, les exemples de condensation rétrograde sont peu nombreux.

Cependant, pour obtenir sur la compressibilité des mélanges gazeux tous les renseignements désirables, il est indispensable d'en faire une étude systématique, et aussi complète que possible; il faut, pour un même groupe de deux gaz, comme on le verra dans la suite, étudier un assez grand nombre de compositions différentes, voisines les unes des autres et posséder sur chaque composition un assez grand nombre de déterminations. Il importe que les isothermes soient construites dans leur partie hétérogène, comme dans leurs parties homogènes, la disposition de ces diverses parties donnant lieu à des théorèmes intéressants. Enfin, en variant les groupes de deux gaz, on pourra trouver pour ces divers groupes des résultats très différents.

Tel est le programme que nous avons tenté de réaliser dans le présent travail, où nous avons étudié trois groupes de deux gaz.

1er *groupe*. — Gaz carbonique, gaz sulfureux.

2e *groupe*. — Gaz carbonique, chlorure de méthyle.

3e *groupe*. — Chlorure de méthyle, gaz sulfureux.

Entrepris sur les conseils de M. Duhem, correspondant de l'Institut, professeur de physique théorique à la Faculté des sciences de l'Université de Bordeaux, ce travail a été poursuivi dans son laboratoire, et exécuté sous sa direction. Je remplis le devoir agréable de lui adresser ici mes remerciements, et le prie d'accepter ce témoignage de ma reconnaissance. Pendant toute la durée de ces recherches, j'ai pu, sans compter, faire appel à ses crédits, à son savoir, à la sûreté de sa critique toujours bienveillante, et apprécier le privilège d'avoir rencontré un tel guide.

Je ne saurais, sans ingratitude, passer sous silence les services que m'a rendus M. Morisot, préparateur de physique à la Faculté. Non content d'avoir mis à ma disposition son habileté expérimentale pour la construction et l'entretien de l'appareil utilisé, il a bien voulu encore sacrifier sa liberté pour me venir en aide dans des mesures que je ne pouvais effectuer seul.

Je dois enfin un souvenir respectueux et reconnaissant à tous ceux qui, ayant pris quelque intérêt à ces recherches, m'ont encouragé ou soutenu, en particulier à M. Brunel, le regretté doyen de la Faculté des Sciences, que la mort nous a brusquement enlevé, et à M. Amagat, correspondant de l'Institut, examinateur à l'École polytechnique, qui a daigné accorder à ce travail une bienveillante attention.

BIBLIOGRAPHIE

CAILLETET. — *Expériences sur la compression des mélanges gazeux* (*Comptes rendus*, t. XC, p. 210, et *Journal de physique*, 1re série, t. IX, p. 192; 1880).

CAILLETET et HAUTEFEUILLE. — *Recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux* (*Comptes rendus*, t. XCII, p. 901; 1881).

DEWAR. — *On the critical point of mixed vapours* (*Proceedings of the Royal Society of London*, t. XXX, p. 538; 1880).

VAN DER WAALS. — *Die Continuität des gazförmigen und flüssigen Zustandes.* Traduit par F. ROTH, p. 113, Leipzig; 1881.

JAMIN. — *Sur le point critique des gaz liquéfiables* (*Comptes rendus*, t. XCVI, p. 1448, et *Journal de physique*, série 2, t. II, p. 389; 1883).

RAOUL PICTET. — *Nouvelle Machine frigorifique fondée sur l'emploi des phénomènes physico-chimiques* (*Comptes rendus*, t. C, p. 329; 1885).

ANDREWS. — *On the properties of matter in the gaseous and liquid states, under various conditions of temperature and pressure* (*Philosophical Transactions*, 178, 57; 1888).

DUHEM. — *Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air* (*Journal de physique*, série 2, t. VII, p. 198; 1888).

WROBLEWSKI. — *Ueber das Verhalten der flüssigen atmospherischen Luft* (*Wiedemann's Annalen*, t. XXVI, p. 134; 1885).

CAILLETET et COLARDEAU. — *Sur l'état de la matière au voisinage du point critique* (*Annales de chimie et de physique*, série 6, t. XVIII, p. 269; 1889).

VAN DER WAALS. — *Molecular Theorie eines Korpers, der aus zwei verschiedenen Stoffen besteht* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd V, p. 133; 1890.)

BLUMCKE. — *Ueber den Zusammenhang zwischen empirischen und theoretischen Isothermen eines Gemenges zweier Stoffe* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd VII, p. 158; 1890).

VAN DER WAALS. — *Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes* (*Archives néerlandaises*, t. XXIV; 1891).

KUENEN. — *Mesures concernant la surface de Van der Waals, pour des mélanges d'acide carbonique et de chlorure de méthyle* (*Archives néerlandaises*, t. XXVI, 1892, et *Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd XI, p. 38; 1893).

De Heen. — *Sur un état de la matière caractérisé par l'indépendance de la pression et du volume spécifique* (*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3, XXIV, p. 267; 1892).

Duhem. — *Dissolutions et Mélanges. Premier mémoire* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, n° 11, 90; 1892).

Duhem. — *Dissolutions et Mélanges. Troisième mémoire. Les mélanges doubles* (*Travaux et Mémoires des Facultés de Lille*, 3, n° 13; 1893).

Gouy. — *Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer* (*Comptes rendus*, t. CXVI, p. 1289; 1893).

Boris-Galitzine. — *Ueber den Zustand der Materie in der Nähe des kritischen Punktes* (*Wiedemann's Annalen*, Bd L, p. 521; 1893).

Kuenen. — *On the condensation of a mixture of two gaz* (*Communications from the laboratory of physics at the University of Leiden*, n° 13; 1894).

Kuenen. — *On the condensation and the critical phenomena of mixtures of ethane and nitrous oxide* (*Communications from the laboratory of physics at the University of Leiden*, n° 16, 1895; et *Philosophical Magazine*, 5, XL, p. 173; 1895).

F. V. Dwelshauvers-Dery. — *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, 3, XXX, p. 570; 1895.

Van der Waals. — *Sur les caractères qui décident de l'allure de la courbe de plissement dans le cas d'un mélange de deux substances* (*Archives néerlandaises*, t. XXX, p. 266; 1896).

Van der Waals. — *Sur les conditions critiques ou de plissement d'un mélange* (*Archives néerlandaises*, t. XXX, p. 278; 1896).

Duhem. — *On the liquefaction of a mixture of two gases* (*Journal of physical chemistry*, vol. I, p. 273; février 1897).

Van der Waals. — *Eene bijdrage tot de kennis der toestandsvergelijking* (*Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 31 octobre 1896, t. V, p. 150; 1896).

Van der Waals. — *Over de vraag of de molekulairtoestand van het oplosmiddel invloed heeft op de drukverlaging die opgeloste Zouten teweegbrengen* (*Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 30 janvier 1897, t. V, p. 342; 1897).

Van der Waals. — *Over bijzonderheden in den loop der Smeltkromme* (*Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 27 février 1897, t. V, p. 385; 1897).

Van der Waals. — *Over een benaderde regel voor den loop der plooipuntslijn van een mengsel* (*Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 27 novembre 1897, t. VI, p. 279).

Kuenen. — *Versuche über die Kondensation und die kritischen Erscheinungen von gemischen zweier Stoffe* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd XXIV, p. 667; 1897).

Gilbaut. — *Recherches sur la compressibilité des dissolutions* (*Annales de la Faculté des sciences de Toulouse*, t. XI; 1897).

Hartman. — *The composition and the volume of the coexisting vapour and liquid phases of mixtures of methilchloride and carbonic acid* (*Communications from the physical laboratory at the University of Leiden*, n° 43, et *Comptes rendus de l'Académie des Sciences d'Amsterdam*, 25 juin 1898; *Dissertatie Leiden*, 1899).

Caubet. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux* (*Procès-verbaux de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, séance du 21 juillet 1898).

Caubet. — *Ibidem*, séance du 8 décembre 1898.

Verschaffelt. — *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 28 décembre 1898; *Dissertatie Leiden*, 1899.

Duhem. — *Sur les isothermes d'un mélange de deux gaz et sur une extension du théorème de Maxwell* (*Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 5e série, t. III, p. 331; 1898).

Duhem. — *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV; 1899.

Kuenen. — *Mixtures of hydrochloric acid and methylether* (*Archives néerlandaises*, 2e série, t. V, p. 106; 1899).

Hartman. — *Beiträge zur Kenntnis der Van der Waals'chen ψ Fläche III. Die Condensations-Erscheinungen bei Mischungen von Chlormethyl und Kohlensaure für 9°,5* (*Archives néerlandaises*, 2e série, t. V, p. 636; 1899).

Verschaffelt. — *Contributions à la connaissance de la surface ψ de Van der Waals IV. La loi des états correspondants dans les mélanges d'anhydride carbonique et d'hydrogène* (*Archives néerlandaises*, 2e série, t. V, p. 644; 1899).

Saurel. — *Journal of physical chemistry* (vol. III, p. 214; 1899).

Hartman. — *Metingen domtrent de warsplooi op het ψ-vlak van Van der Waals bij mengsels van chloormethyl en koolzuur*, Leiden; 1899.

Cunaeus. — *De bepaling van het brekend-vermogen als methode voor het onderzoek naar de samenstelling der coexisteerende phasen bij mengsels van aceton en aether* (*Koninkligke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, 12 octobre 1899).

Caubet. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, anhydride carbonique et chlorure de méthyle* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 167; 1900).

CAUBET. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, anhydride carbonique et anhydride sulfureux* (*Comptes rendus*, t. CXXX, p. 828; 1900).

HARTMAN. — *On the phenomena of condensation in mixtures in the neighbourhood of the critical state* (*Communications from the physical laboratory at the University of Leiden*, n° 56, 26 mai 1900).

BALY. — *On the distillation of liquid air* (*Philosophical Magazine*, juin 1900).

CAUBET. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux, chlorure de méthyle et anhydride sulfureux* (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 108; 1900).

SAUREL. — *Sur l'équilibre des systèmes chimiques* (*Thèse de l'Université de Bordeaux*; 1900).

KAMMERLINGH-ONNES. — *Verls. Kon. Akad.* (*Comptes rendus des séances de l'Académie royale des Sciences d'Amsterdam*, 30 juin 1900).

KAMMERLINGH-ONNES et RINGANUM. — *Même endroit et Proceedings*, vol. III, p. 275.

CUNAEUS. — *De bepaling van het brekend-vermogen als methode van onderzoek naar de samenstelling van coexisteerende damp-en vloeistofphasen*; 1900.

VAN DER WAALS. — *Statique des fluides* (mélanges) (*Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900*, t. I, p. 583).

MATHIAS. — *Les méthodes de détermination des constantes critiques et les résultats qu'elles ont fournis*. Seconde partie. Cas des mélanges (*Rapports présentés au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900*, t. I, p. 637).

CAUBET. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux : les isothermes d'un mélange* (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 1200; 1900).

CAUBET. — *Sur la liquéfaction des mélanges gazeux : variation des concentrations des deux phases coexistantes liquide et vapeur le long des isothermes* (*Comptes rendus*, t. CXXXII, p. 128; 1901).

DUHEM. — *On the liquefaction of a mixtures of two gases. Composition of the liquid and of the vapor* (*Journal of physical chemistry*, février 1901).

DUHEM. — *Ueber die Verdampfung binärer Gemische* (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, Bd XXXVI, p. 5; 1901).

CHAPITRE II

Représentation des phénomènes dans l'espace des TVS. Les états critiques d'un mélange. La continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

§ 1. — *Le mélange double. Les phases. Concentrations des phases. Concentration moyenne.*

Les faits étudiés dans ce travail ont, comme il a été dit au chapitre précédent, trouvé leur place dans le développement de la doctrine du potentiel thermodynamique. M. Duhem a mis les résultats, nécessairement très généraux, de la théorie sous une forme géométrique simple, dont le premier avantage est de pouvoir se déduire immédiatement de l'expérience. En second lieu, cette méthode géométrique permet, même en les généralisant, de préciser les définitions; elle donne aux faits la cohésion, la clarté et les soumet à un contrôle qu'on chercherait en vain dans les tableaux numériques.

C'est cette représentation géométrique *déduite de l'expérience* que nous allons essayer d'exposer brièvement. Empruntons d'abord à M. Duhem quelques définitions :

1° Considérons une masse déterminée d'éther et versons dans cette masse des quantités d'eau graduellement croissantes; l'eau se mélange d'abord à l'éther et forme avec lui un liquide homogène. Mais lorsque la masse d'eau devient à la température ordinaire la fraction 0,035 de la masse d'éther, le phénomène change d'aspect, le mélange n'est plus homogène, il se sépare en deux couches. La couche supérieure, la plus riche en éther, renferme environ 0,035 d'eau, la couche inférieure renferme une proportion d'eau beaucoup plus grande. Si l'on continue à ajouter de l'eau au système, la masse de la couche supé-

rieure *diminue*, celle de la couche inférieure *augmente*, mais la composition de chaque couche demeure *invariable*.

Il arrive enfin un moment où la couche supérieure disparaît, la couche inférieure demeurant seule à l'état homogène. A partir de ce moment, on peut ajouter de l'eau en telle quantité qu'on voudra, sans détruire l'homogénéité du mélange.

2° Soit encore un mélange de deux liquides volatils, miscibles en toutes proportions, en présence de la vapeur mixte qu'il fournit. L'espace occupé par le système est partagé en deux régions, remplies chacune par un corps homogène, d'une part le mélange liquide, de l'autre la vapeur mixte; mais ce mélange liquide et cette vapeur mixte ont des compositions différentes et variables.

3° Enfin le système formé par un liquide volatil mis en présence d'un gaz qu'il dissout donne encore naissance à deux couches de compositions différentes et variables, l'une renfermant le dissolvant liquide et le gaz dissous, l'autre le gaz non dissous et la vapeur du dissolvant.

D'une manière générale, toutes les fois que, dans un système, deux composants indépendants se répartiront de telle manière que l'on y puisse distinguer deux régions dont chacune est remplie d'un mélange homogène de composition variable, ces deux mélanges ayant d'ailleurs des propriétés différentes, nous dirons que nous avons affaire à un *mélange double* (1). Chacune des deux couches en lesquelles le mélange se sépare, porte le nom de *phase* de composition variable.

Les mélanges doubles étudiés dans le présent travail appartiennent aux deux dernières catégories, définies aux alinéas 2° et 3°.

Désignons par les indices 1 et 2 les deux fluides *composants indépendants* qui peuvent constituer le mélange double, et par C et *c* les deux phases qui prennent naissance.

Soient M_1 et M_2 les masses respectives des deux fluides 1 et 2 contenues à un instant donné dans la phase C; la concentration actuelle de cette phase est par définition :

$$S = \frac{M_2}{M_1 + M_2}.$$

De même, si m_1 *et* m_2 sont les masses respectives des fluides 1 et 2

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. I, p. 2.

contenues à un instant donné dans la phase c, la concentration actuelle de cette phase est :

$$s = \frac{m_2}{m_1 + m_2}.$$

Si, dans certaines conditions, les deux phases peuvent se réduire à une seule et constituer un mélange unique homogène, la masse du fluide 1 contenue dans le mélange est :

$$\mathcal{M}_1 = M_1 + m_1;$$

celle du fluide 2 :

$$\mathcal{M}_2 = M_2 + m_2;$$

la concentration du mélange est :

$$X = \frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2}.$$

Nous donnerons à cette concentration X le nom de *concentration moyenne*.

§ 2. — *État critique d'un mélange déterminé. Condensation normale. Condensation critique. Condensation rétrograde.*

Considérons un mélange d'anhydride carbonique et d'anhydride sulfureux, dont la concentration moyenne X soit égale à 0,47103. Supposons enfermé dans un tube de Cailletet 1 gramme d'un pareil mélange, et observons à température constante les variations du volume spécifique de ce système. Le tube à expériences est toujours muni du petit agitateur de M. Kuenen, destiné à s'assurer avant chaque lecture que l'équilibre est atteint.

Etudions d'abord le phénomène à la température de 46°,2, par exemple : Tant que le volume spécifique demeure suffisamment grand, on observe dans le tube une région unique remplie par un mélange homogène à l'état de vapeur sèche. Mais quand le volume spécifique atteint la valeur $20^{cc},331$, on aperçoit une petite goutte de liquide, la vapeur est saturée. Si l'on diminue graduellement le volume, la quantité de liquide augmente, et l'on a affaire à un mélange double, le liquide mixte et la vapeur mixte. Enfin, lorsque le volume spécifique

moyen du système prend la valeur $1^{cc},318$, le mélange est tout entier à l'état liquide.

On peut diminuer encore le volume de ce liquide en faisant croître la pression, mais quand cette dernière augmente au delà de toute limite, il n'est pas vraisemblable que le volume spécifique du liquide tende vers zéro; il est probable qu'il tend vers une limite inférieure positive, *fonction de la température*. Cette limite inférieure porte le nom de *covolume*.

La valeur du covolume a été calculée par M. Sarrau (1) pour quelques fluides, au moyen des expériences de M. Amagat (2) et de l'équation caractéristique des fluides proposée par Clausius. Dans ces calculs, le covolume est considéré comme une constante, mais rien ne prouve qu'il soit indépendant de la température. On ne peut avoir cette valeur du covolume pour des mélanges de deux fluides, car on ignore la forme de l'équation caractéristique des mélanges; mais tout indique que le covolume d'un mélange est, à une température donnée, voisin des covolumes des deux fluides composants. Désignons-le par Ω.

Considérons maintenant deux axes de coordonnées rectangulaires, OT, OV, sur lesquels nous porterons respectivement les températures et les volumes spécifiques. A l'abscisse correspondant à la température $46^{o},2$, portons des ordonnées proportionnelles à $20^{cc},331$ à $1^{cc},318$ et à Ω_1. Nous obtenons ainsi trois points sur une parallèle à l'axe des volumes.

Reprenons avec ce même mélange les mêmes mesures à la température de $56^{o},8$; nous obtiendrons respectivement les trois nombres suivants :

$$14^{cc},101 \qquad 1^{cc},499 \qquad \Omega_2$$

et trois nouveaux points sur le graphique. De même à 70°, nous aurons les trois nombres :

$$9^{cc},973 \qquad 1^{cc},607 \qquad \Omega_3$$

et ainsi de suite, jusqu'à la température de 86°.

(1) E. Sarrau, *Comptes rendus*, t. XCIV, p. 639, 718; 1882.

(2) Amagat. Les recherches de M. Amagat sur la compressibilité des fluides sont réunies dans un mémoire publié aux *Annales de chimie et de physique*, 6me série, t. XXIX, 1893.

Voir aussi Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. II, chap. III.

Examinons ce qui se passe à cette température. Tant que le volume spécifique est supérieur à la valeur 5^{cc},917, le mélange est à l'état homogène de vapeur sèche. Pour cette valeur du volume spécifique, une goutte liquide apparaît, la vapeur est saturée. En diminuant le volume, la quantité de liquide augmente, et quand le volume spécifique tend vers la valeur 2^{cc},223, tout en restant supérieur à cette valeur, la quantité de liquide est encore loin d'occuper la totalité du volume. Au moment précis où le volume spécifique atteint la valeur 2^{cc},223, pour le moindre mouvement de l'agitateur, la totalité du système passe brusquement à l'état homogène. Si on cesse l'agitation, la séparation du mélange en deux phases reparaît, pour disparaître dès qu'on agite de nouveau. En somme, le mélange est dans un état tel, qu'il lui est indifférent de prendre *en totalité, sous le même volume et sous la même pression,* soit l'état liquide, soit l'état de vapeur.

Lorsqu'on étudie un fluide unique, on rencontre un état qui présente exactement les particularités que nous venons d'observer : vaporisation brusque du liquide dans un espace égal à celui qu'il occupait, apparition ou disparition de la surface de séparation entre le liquide et la vapeur par des variations extrêmement faibles des conditions extérieures, ou par simple agitation. Dans le cas d'un fluide unique, cet état est celui qu'Andrews a nommé *état critique;* il est naturel d'étendre cette dénomination à un mélange de deux fluides, et de dire que l'état que nous venons d'obtenir est l'*état critique* du mélange.

La température 86° est la température critique.

Le volume 2^{cc},223 est le volume critique.

La pression correspondante est la pression critique.

Il résulte de ce qui vient d'être dit, qu'à cette température de 86° le mélange a un volume spécifique unique à l'état de liquide saturé, c'est le *volume critique*, et deux volumes spécifiques de vapeur saturée : le volume 5^{cc},917 et le *volume critique*.

Étudions maintenant le phénomène à une température supérieure à la température critique, à 88° par exemple. Tant que le volume spécifique est supérieur à 5^{cc},410, le mélange est à l'état homogène de vapeur sèche. Quand le volume spécifique atteint la valeur 5^{cc},410, une goutte liquide apparaît, la vapeur est saturée. Si on continue à faire décroître le volume, la quantité de liquide augmente d'abord, on a affaire à un mélange double, puis cette quantité de liquide *passe par*

un maximum, pour décroître très rapidement ensuite, et se réduire à l'état de simple goutte pour une deuxième valeur plus petite du volume qui est, dans l'exemple choisi, 2^{cc},295. A partir de ce volume, et pour des valeurs plus petites, le système n'est plus susceptible de se présenter à l'état liquide, il demeure constamment à l'état homogène gazeux.

A cette température de 88°, le mélange de concentration moyenne 0,47103 ne se présente jamais *en totalité* à l'état liquide. Un pareil mélange n'a donc pas de volume spécifique à l'état liquide. En revanche, il a deux volumes spécifiques différents à l'état de vapeur saturée.

Aux températures 89°,6 et 91°,4 les phénomènes observés sont analogues, ils ne diffèrent que par la grandeur maximum du volume liquide, et par la grandeur des volumes spécifiques de la vapeur saturée.

Ainsi à la température de 91°,4 les deux volumes spécifiques de la vapeur saturée sont les suivants : 4^{cc},505 et 2^{cc},585.

A la température de 92°,8, la goutte apparaît pour un volume spécifique égal à 3^{cc},700 et disparaît aussitôt pour la même valeur du volume ; le mélange à cette température a un seul volume spécifique à l'état de vapeur saturée. Cette température 92°,8 peut être appelée *température maxima* relative au mélange considéré.

Résumons les indications de l'expérience :

1° Aux températures inférieures à la température critique, le mélange de concentration moyenne 0,47103 a un seul volume spécifique à l'état de vapeur saturée, et un seul volume spécifique à l'état de liquide saturé. Quand le volume passe de la première valeur à la seconde, la quantité de liquide augmente d'une manière continue jusqu'à ce que la totalité du système passe à l'état liquide.

La condensation est dite *condensation normale.*

2° A la température critique, le mélange a un seul volume spécifique à l'état de liquide saturé, et deux volumes spécifiques à l'état de vapeur saturée, *la plus petite de ces deux valeurs étant égale au volume spécifique du liquide ou volume critique*. Quand le volume de la vapeur passe de la plus grande à la plus petite valeur, la quantité de liquide augmente d'abord *graduellement*, puis remplit *brusquement* la *totalité* du volume, quand ce volume atteint la valeur critique.

La condensation peut être appelée *condensation critique.*

3° Aux températures comprises entre la température critique et la

température maxima, le mélange n'a pas de volume spécifique à l'état liquide, il a deux volumes spécifiques à l'état de vapeur saturée; quand on passe du plus grand volume au plus petit, la quantité de liquide va d'abord en croissant, passe par un maximum, puis décroît rapidement pour s'annuler au moment où le système atteint la plus petite valeur du volume spécifique de vapeur saturée.

La condensation est dite *condensation rétrograde.*

4° A la température maxima, le mélange n'a pas de volume spécifique à l'état liquide, il a un seul volume spécifique à l'état de vapeur saturée.

5° Au-dessus de la température maxima, le mélange ne peut prendre l'état liquide pour aucune valeur du volume spécifique, il demeure constamment à l'état de gaz.

§ 3. — *La courbe* V. *La courbe* L. *La courbe des volumes spécifiques. La courbe des covolumes. La délimitation du plan.*

Dans le plan TOV, traçons la courbe obtenue en joignant les points représentant les volumes spécifiques de la vapeur saturée observés à diverses températures, faisons de même pour les volumes spécifiques du liquide saturé et pour les covolumes, nous obtenons ainsi sur le plan des TV la courbe des volumes spécifiques saturés, et la courbe des covolumes (*fig. 1,* p. 22). Désignons par courbe V la partie de cette courbe qui correspond à la vapeur, et par courbe L la partie qui correspond au liquide. La courbe V et la courbe L se rejoignent au point critique qui appartient par définition à l'une et à l'autre.

En outre, le tracé de la courbe montre qu'en ce point critique la courbe L et la courbe V ont même tangente. Cette tangente n'est plus ici parallèle à l'axe des volumes, comme cela a lieu pour les fluides uniques. Cette dernière propriété appartient, dans le cas d'un mélange, comme dans le cas d'un fluide unique, au point d'abscisse maxima, mais ce point n'est plus, dans le cas d'un mélange, le point critique.

L'expérience fournit donc les conclusions suivantes :

1° La courbe V et la courbe L n'ont aucun point commun en dehors du point critique.

2° Le point critique n'est pas un point singulier de la courbe formée par l'ensemble des deux courbes V et L.

Menons du point critique C, et du point d'abscisse maxima M, deux parallèles à l'axe des volumes, l'une CA jusqu'à sa rencontre avec la la courbe des covolumes, l'autre MB jusqu'à l'infini dans le sens OV. Nous pouvons dire que du point critique C partent deux lignes, l'une CA, l'autre CMB, qui se confond de C en M avec la courbe V et qui à partir du point M devient la parallèle à l'axe des volumes.

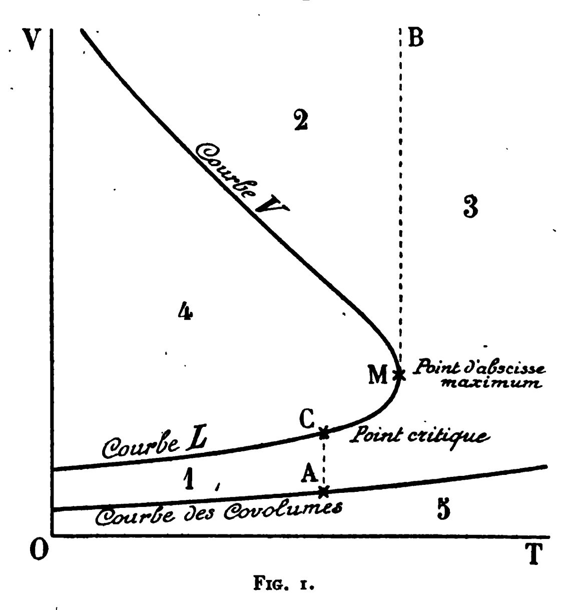


Fig. 1.

L'intérêt qui s'attache à la considération de ces lignes, CA et CMB, réside dans la délimitation du plan en cinq régions qui, au point de vue des propriétés du mélange, ont les caractères suivants :

1° Dans la région 1, limitée par la courbe L, la courbe des covolumes, et la droite CA, tout point de coordonnées (T, V) représente un état liquide observable du mélange de concentration moyenne 0,47103.

2° Dans la région 2, limitée par la courbe V jusqu'au point M, et par la droite MB, tout point de coordonnées (T, V) représente un état de vapeur observable du mélange.

3° Dans la région 3, située à droite de la ligne CMB et de la ligne CA, et au-dessus de la courbe des covolumes, tout point de coordonnées (T, V) représente des conditions pour lesquelles le mélange fluide est observable en un et un seul état, l'état gazeux.

4° Dans la région 4, située à l'intérieur de la courbe unique formée

par l'ensemble des deux courbes V et L, un point de coordonnées (T, V) ne correspond à aucun état homogène réalisable du fluide; d'ailleurs, en chacun de ces points, le fluide peut être observé à l'état hétérogène divisé en deux phases, liquide et vapeur.

5° La région 5, située au-dessous de la courbe des covolumes, ne correspond à aucun état homogène ou hétérogène réalisable du fluide.

§ 4. — *La surface des volumes spécifiques. La ligne critique. La nappe V. La nappe L. La surface des covolumes. La délimitation de l'espace. La continuïté de l'état liquide et de l'état gazeux. — Généralisation.*

Tout ce qui vient d'être dit pour un mélange de concentration moyenne 0,47103 peut être répété pour un mélange de concentration moyenne quelconque. Nous avons construit, pour le groupe anhydride carbonique anhydride sulfureux, huit figures analogues à la figure précédente, et correspondant aux concentrations suivantes :

$X_1 = 0{,}10346$	$X_5 = 0{,}59975$
$X_2 = 0{,}15680$	$X_6 = 0{,}70926$
$X_3 = 0{,}33238$	$X_7 = 0{,}81381$
$X_4 = 0{,}47103$	$X_8 = 0{,}91095$

Considérons avec les deux axes primitifs OT, OV un troisième axe de coordonnées OS perpendiculaire au plan TOV, et portons sur cet axe des longueurs proportionnelles aux concentrations moyennes X_1, X_2, ..., X_8. Supposons les courbes des volumes spécifiques tracées dans des plans parallèles au plan TOV, menés respectivement par les ordonnées X_1, X_2, ..., X_8; ces diverses courbes (voir planche I, *fig. 1*) représenteront les sections planes d'une certaine surface que l'on pourra nommer surface des volumes spécifiques de vapeur saturée et de liquide saturé.

Si le fluide 1 est le gaz carbonique, et le fluide 2 le gaz sulfureux, la concentration étant définie comme il a été dit, $X = 0$ correspond au gaz carbonique pur, la courbe des volumes spécifiques du gaz carbonique pur est située dans le plan TOV. $X = 1$ correspond au gaz sulfureux pur, la courbe des volumes spécifiques du gaz sulfureux pur est située dans le plan parallèle au plan TOV, et d'ordonnée 1.

Les huit courbes que nous avons tracées d'après nos expériences, se contrôlent réciproquement; il est facile de s'en rendre compte d'après leur allure générale, mais nous n'avons pas manqué de compléter ce contrôle par la construction des courbes du gaz carbonique pur et du gaz sulfureux pur. La courbe du gaz carbonique pur est tirée des expériences de M. Amagat [1]; et celle du gaz sulfureux pur des expériences de MM. Cailletet et Mathias [2]. (Voir *fig. 1*, pl. I.)

La surface en question est tout entière comprise entre le plan $X=0$ et le plan $X=1$.

On voit, à l'inspection de la figure, que la projection sur le plan des TV de chaque section plane de la surface enveloppe complètement les projections des sections planes dont les concentrations sont inférieures, la courbe du gaz carbonique pur est à l'intérieur de toutes les projections, la projection de la courbe du gaz sulfureux pur les enveloppe toutes. Toutes ces courbes sont d'ailleurs projetées orthogonalement et en vraie grandeur. Le contour apparent de la surface sur le plan des TV est uniquement constitué par la courbe $X=0$ du gaz carbonique pur, et par la projection de la courbe $X=1$ du gaz sulfureux pur.

Les points critiques des divers mélanges décrivent dans l'espace une ligne issue du point critique du gaz carbonique, situé dans le plan $X=0$, et aboutissant au point critique du gaz sulfureux situé dans le plan $X=1$. M. Duhem a donné à cette ligne le nom de *ligne critique*.

La surface des volumes spécifiques se compose de deux nappes, l'une que nous appelons la nappe V, l'autre la nappe L. Ces deux nappes V et L se raccordent le long de la ligne critique qui appartient à l'une et à l'autre.

Les propriétés que nous avons énoncées plus haut, touchant les courbes V, L, et le point critique, se traduisent immédiatement pour les nappes V et L, et la ligne critique de la manière suivante :

1° La nappe V et la nappe L n'ont aucun point commun en dehors de la ligne critique.

2° La ligne critique n'est pas une ligne singulière de la surface des

(1) Amagat, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIX; 1893.

(2) Cailletet et Mathias, *Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées* (*Journal de physique*, 2e série, t. V, décembre 1886).

volumes spécifiques. En tout point de cette ligne, les deux nappes V et L ont même plan tangent.

Ces propriétés, établies expérimentalement dans un cas particulier, sont générales, elles sont vraies pour un groupe quelconque de deux gaz (1).

Dans l'espace, toutes les lignes telles que CA (*fig. 1*) décrivent une surface, cette surface est un cylindre dont la directrice est la ligne critique, et dont les génératrices sont parallèles à OV. Ce cylindre est limité par les plans $X = 0$, $X = 1$, et par la surface des covolumes; de même, les lignes telles que CMB (*fig. 1*) engendrent une surface issue de la ligne critique, limitée par les plans $X = 0$, $X = 1$, et illimitée dans le sens OV.

Ces diverses surfaces partagent l'espace compris entre les plans $X = 0$, $X = 1$ et les trois axes de coordonnées en cinq régions qui au point de vue des propriétés du mélange présentent les caractères énoncés plus haut au sujet des cinq régions du plan.

Cette représentation géométrique et cette délimitation de l'espace vont nous permettre de généraliser, dans le cas des mélanges de deux fluides, la célèbre expérience d'Andrews relative, pour un fluide unique, à la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux.

Voici, à ce sujet, en quels termes s'exprime l'illustre physicien :

« J'ai fréquemment soumis l'acide carbonique, sans faire de mesures précises, à des pressions beaucoup plus élevées que celles qui sont inscrites dans les tables, et je l'ai fait passer, sans aucune brusque modification, de l'état que chacun regarde comme l'état gazeux à celui généralement reconnu comme étant l'état liquide.

» Prenons, pour exemple, un volume donné d'acide carbonique, à 50° centigrades, ou à une température supérieure et soumettons-le à une pression croissante, jusqu'à ce que la pression de 150 atmosphères ait été atteinte.

» Dans cette expérience, le volume de l'acide carbonique diminue graduellement quand la pression augmente, et à aucun moment on n'observe une brusque diminution du volume sans augmentation de la pression extérieure. Quand cette pression de 150 atmosphères a été atteinte, laissons la température s'abaisser jusqu'à ce que l'acide carbonique soit revenu à la température ordinaire de l'atmosphère

(1) Voir Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. III.

ambiante. Pendant la durée de cette opération, aucune brusque discontinuité ne se présente. Au départ, on a un gaz et, par une série de transformations graduelles, ne présentant jamais de brusque variation de volume, ni de dégagement soudain de chaleur, on arrive à la fin à un liquide. L'observation la plus attentive est impuissante à découvrir le moindre symptôme d'un changement d'état de l'acide carbonique, ou à donner la certitude qu'à un moment quelconque de l'expérience, une partie de cet acide soit dans un certain état physique, et l'autre partie dans un autre état.

» Que le gaz soit actuellement transformé en liquide, en vérité cela n'est pas douteux, ce liquide peut montrer lui-même ce changement, en entrant en ébullition par un abaissement de la pression. Pour plus de facilité, cette expérience a été divisée en deux temps, la compression de l'acide carbonique et son refroidissement subséquent. Mais ces opérations pourraient être réalisées simultanément, en prenant soin de régler la variation de pression et la vitesse de refroidissement, de manière que la pression ne devînt pas inférieure à 76 atmosphères, quand l'acide carbonique est refroidi à 31°. »

Considérons maintenant un mélange de gaz carbonique et de gaz sulfureux, de concentration moyenne déterminée, enfermé dans un tube de Cailletet. Supposons-le dans un état représenté par un point de la région 1 de l'espace. Il est à l'état liquide. Admettons que par un procédé quelconque, on puisse faire varier la concentration moyenne de ce mélange, et élevons en même temps la température, de façon à faire passer le point figuratif de la région 1 dans la région 3 en coupant le cylindre engendré par la droite CA de gauche à droite; nous serons partis d'un mélange de concentration moyenne quelconque à l'état liquide, et nous serons arrivés à un deuxième mélange de concentration également quelconque à l'état gazeux, sans qu'à aucun moment, aucune propriété de ce système de constitution variable ait éprouvé de variation brusque.

La continuité de l'état liquide et de l'état gazeux se rencontre ainsi dans les conditions les plus générales.

CHAPITRE III

Représentation des phénomènes dans l'espace des TPS. Les lignes limites. — La surface limite.

§ 1. — *Le point de rosée. Le point d'ébullition. Le point critique dans l'espace des* TPS. *Le point d'abscisse maximum.*

Au chapitre précédent, les faits ont été traduits au moyen des trois variables T, V, S, et leur sens physique a été donné dans l'espace relatif à ces trois coordonnées. Dans l'étude des propriétés des mélanges gazeux, ces trois variables sont, en effet, les variables *normales* (1). Elles définissent *sans ambiguïté* l'état du système. En d'autres termes, si un groupe de valeurs de T, V, S définit un état du mélange fluide, ce groupe n'en définit qu'un seul.

Cette condition était indispensable pour définir avec précision les états critiques d'un mélange, et la ligne critique. La généralisation de l'expérience d'Andrews sur la continuité de l'état liquide et de l'état gazeux exige, d'autre part, qu'un point (T, V, S) de l'une quelconque des régions de l'espace que nous avons considérées, représente un état unique du mélange fluide.

Si donc, jusqu'à présent, le choix des variables T, V, S a été, non seulement avantageux, mais nécessaire, pour la représentation des phénomènes, ce choix ne va pas pourtant sans inconvénients. Il ne permet pas de traduire immédiatement les résultats de l'expérience. Il est impossible, pratiquement, d'introduire dans un tube de Cailletet l'unité de masse d'un mélange de concentration moyenne X.

Le volume du tube et les conditions de son remplissage (température-pression) sont imposés arbitrairement. On aura dans le tube

(1) Voir Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. I, chap. I, pages 30, 35 et 43.

une masse connue du mélange, mais qui ne sera pas l'unité de masse; les volumes spécifiques ne peuvent s'obtenir qu'au moyen d'un calcul. Les variables dont l'expérience donne immédiatement la valeur, sont les variables T, P, S. Elles présentent, en outre, ce grand avantage que leurs valeurs sont indépendantes de la masse soumise à l'expérience, et que, par suite, le point figuratif d'un état du système peut se placer directement sur le graphique.

Ce nouveau système de variables, que M. Duhem (1) appelle les *variables inverses*, ne définit pas *sans ambiguïté* l'état du mélange. Un même groupe de valeurs de T, P, S correspond à plusieurs valeurs de V, et par conséquent à plusieurs états du fluide.

La représentation graphique dans l'espace des T, P, S, des phénomènes offerts par un mélange double est particulièrement simple et claire; elle est, par là, la plus féconde en conséquences d'ordre expérimental. Ce mode de représentation, dû à M. Duhem, nous a constamment servi de guide dans toutes nos recherches sur la liquéfaction des mélanges gazeux. Il se prête avec la plus grande facilité au contrôle permanent de l'expérience, et les conséquences que M. Duhem a déduites de l'analyse, se vérifient graphiquement d'une manière complète.

Proposons-nous d'étudier le groupe gaz carbonique gaz sulfureux. Tout ce que nous énoncerons touchant ce groupe, peut se répéter pour le groupe gaz carbonique chlorure de méthyle. Les tableaux de nombres placés à la fin de ce travail indiquent les modifications numériques à effectuer.

Soit, pour fixer les idées, un mélange de gaz carbonique et de gaz sulfureux dont la concentration moyenne est :

$$X_1 = 0{,}47103.$$

Introduisons dans un tube de Cailletet une masse quelconque d'un pareil mélange : cette masse est dans l'exemple choisi :

$$\mathfrak{M} = \mathfrak{M}_1 + \mathfrak{M}_2 = 0^{gr}{,}11867$$

elle est constituée de la manière suivante :

Fluide 1. — Gaz carbonique $\mathfrak{M}_1 = 0{,}06277$.

Fluide 2. — Gaz sulfureux $\mathfrak{M}_2 = 0{,}05590$.

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. I, p. 33; 1897.

Soumettons ce mélange à une compression isothermique. L'agitateur électromagnétique de M. Kuenen permet à chaque instant d'obtenir l'équilibre. A la température constante de 46°,2, tant que la pression est inférieure à 21,85 atmosphères, on a dans le tube à compression un mélange homogène à l'état de vapeur sèche, mais dès que la pression atteint cette valeur, on aperçoit au contact du ménisque mercuriel une petite goutte de liquide.

Soient alors deux axes de coordonnées rectangulaires OT, OP, le point de coordonnées

$$T = 46°,2$$
$$P = 21,85$$

a été appelé par M. Duhem *point de rosée* (*fig.* 2, p. 33, ou *fig.* 1, pl. II).

Si l'on continue la compression, le volume total diminue, et la quantité de liquide augmente graduellement, mais à l'encontre de ce qui se passe pour un fluide unique, la *pression* augmente aussi graduellement : il n'existe pas pour le mélange de tension maximum de vapeur saturée. Nous reviendrons plus tard (chapitre V) en détail sur ce phénomène *capital* de la variation de pression, et sur les propriétés qu'il suppose touchant les mélanges doubles ; qu'il nous suffise, pour le moment, de le signaler. Enfin, il arrive un moment où la totalité du système se présente à l'état liquide, sauf une petite bulle de vapeur située à l'extrémité du tube. La pression actuelle, qui est égale à 59,6 atmosphères, est la pression d'ébullition d'un liquide de concentration $X_1 = 0,47103$ à la température de 46°2.

Le point de coordonnées

$$T = 46°,2$$
$$P = 59,6$$

est appelé par M. Duhem *point d'ébullition* du mélange.

Il importe de remarquer que depuis le point de rosée jusqu'au point d'ébullition, la pression a subi un accroissement considérable de 21,85 à 59,6 atmosphères.

Aux températures 56°,8, 70°,4 78°,4, 83°, les observations sont analogues, on peut toujours amener le système en totalité à l'état liquide, et de façon qu'il ne présente plus qu'une très petite bulle de vapeur à l'extrémité du tube.

Les points de rosée et d'ébullition correspondant à ces températures ont d'ailleurs les coordonnées suivantes :

Températures	Pressions des points de rosée	Pressions des points d'ébullition
56°,8	29,6	69
70 ,4	41	82,4
78 ,4	49,8	89,4
83	57,2	92

Les choses se passent ainsi jusqu'à la température de 86°. A cette température, le point de rosée s'obtient pour une pression de 63,4 atmosphères. Si on opère la compression isothermique, le volume total diminue, et la quantité de liquide augmente graduellement, on a un mélange double séparé en deux phases ; mais pour une valeur de la pression égale à 93 atmosphères, la masse du liquide étant encore loin d'occuper le volume total, le moindre mouvement de l'agitateur transforme le mélange double en un système homogène. L'agitation cessant, les deux phases reparaissent aussitôt, et le niveau du liquide descend le long du tube. On peut ainsi à volonté faire apparaître ou disparaître les deux phases. Le mélange, à la même température, sous la même pression, et sous le même volume, affecte indifféremment l'état liquide ou l'état de vapeur. Cette propriété caractérise ce que nous avons nommé au chapitre II *l'état critique* du mélange.

La température 86° est la *température critique*. La pression 93 atmosphères est la *pression critique*. Le volume correspondant est le volume critique. Le point de coordonnées $T = 86°$, $P = 93$ est le *point critique*.

A la température de 88°, le point de rosée se produit pour une pression de 68 atmosphères ; en continuant la compression, la quantité de liquide augmente d'abord, passe par un maximum pour une valeur de la pression égale à 89,8 atmosphères, puis diminue, et le liquide disparaît sous la pression de 93,4 atmosphères. Pour cette deuxième pression, on a un deuxième point de rosée, c'est le phénomène de la condensation rétrograde ; ce phénomène a été étudié pour le mélange en question aux températures 88°, 89°,6 et 91°,4. Les valeurs des coordonnées des points de rosée et des points correspondant au

volume maximum du liquide sont consignées dans le tableau suivant :

Températures	Pressions 1er point de rosée	Pressions Vol. liquide max.	Pressions 2e point de rosée
—	—	—	—
88°	68	89,8	93,4
89,6	71,8	88,5	93,2
91,4	76	88	92,2

A la température de 92°,8 la goutte liquide disparaît aussitôt qu'elle se forme, pour une pression égale à 87 atmosphères. Au-dessus de la température 92°,8, le système ne peut plus prendre l'état liquide, il demeure sous toute pression à l'état homogène gazeux. Cette température 92°,8 est la température limite maxima, au-dessus de laquelle le mélange n'est plus liquéfiable.

Le point correspondant à l'apparition et à la disparition simultanées de la goutte liquide a pour coordonnées :

$$T = 92°,8, \qquad P = 87 \text{ atmosphères.}$$

C'est le *point d'abscisse maximum.*

§ 2. — *Ligne de rosée. Ligne d'ébullition. Ligne limite. Surface limite.*

Contour apparent de la surface limite sur le plan TOP.

Si l'on joint par un trait continu tous les points de rosée obtenus sur le plan TOP, on obtient une ligne à laquelle M. Duhem a donné le nom de *ligne de rosée.* Cette ligne comprend le point qui correspond à l'apparition et à la disparition simultanées de la goutte liquide, et qui est le point d'abscisse maximum de la ligne de rosée. En ce point la ligne de rosée a une tangente parallèle à OP (voir *fig.* 2, p. 33, ou *fig.* 1, pl. II).

Ce point n'est pas toujours aisément accessible à l'expérience, nous avons pu cependant le déterminer quelquefois : quand l'expérience ne l'a pas fourni, nous avons pu le construire par une méthode graphique qui a trouvé son contrôle dans toutes les déterminations expérimentales qui en ont été faites.

Si on détermine les cordes de l'arc de la ligne de rosée correspondant aux températures supérieures à la température critique, parallèles à l'axe des pressions, ces cordes ont un diamètre rectiligne. On peut donc construire très aisément ce diamètre, et tracer la ligne de rosée par continuité, en lui donnant une tangente parallèle à OP au point où elle le rencontre. On applique ainsi la méthode employée par M. Mathias dans ses recherches sur le point critique d'un fluide unique. Ajoutons que l'arc de courbe qu'on trace ainsi est extrêmement court.

De même, si l'on joint par un trait continu tous les points d'ébullition, on obtient la *ligne d'ébullition* du mélange.

La ligne de rosée et la ligne d'ébullition d'un même mélange se raccordent au point critique qui appartient par définition à l'une et à l'autre. M. Kuenen a, le premier, affirmé qu'à la ligne de rosée il fallait joindre la ligne d'ébullition ; ce physicien a cru pouvoir démontrer au moyen des formules de M. Duhem que ces deux lignes se raccordaient au point critique, mais la démonstration est illusoire, et M. Duhem a énoncé l'*hypothèse* que la ligne de rosée et la ligne d'ébullition étaient deux branches d'une courbe analytique unique, à laquelle il a donné le nom de *ligne limite* du mélange de concentration moyenne X. Cela revient à dire que le point critique n'est pas un point singulier de la ligne limite.

En accumulant les déterminations expérimentales dans la région des températures qui correspondent à la condensation rétrograde, l'hypothèse de M. Duhem se vérifie entièrement.

Nous pouvons construire les lignes limites pour les huit mélanges de gaz carbonique et de gaz sulfureux que nous avons étudiés : soit OS un troisième axe de coordonnées perpendiculaire au plan TOP. Supposons les lignes limites des différents mélanges tracées dans des plans parallèles au plan TOP et à des distances de ce plan proportionnelles aux concentrations moyennes. La concentration pouvant varier d'une manière continue entre 0 et 1, nous pouvons concevoir une infinité de lignes limites engendrant une certaine surface (*fig.* 2), dont les lignes limites tracées expérimentalement sont des sections planes parallèles au plan TOP.

Cette surface portera le nom de *surface limite*.

La surface limite est issue de la ligne limite tracée dans le plan $S = X = 0$, c'est-à-dire dans le plan TOP lui-même, et correspondant

au gaz carbonique pur. Elle aboutit dans le plan $S = X = 1$ à la ligne limite correspondant au gaz sulfureux pur.

Quand il s'agit d'un fluide unique, la ligne limite est une ligne double, la ligne de rosée et la ligne d'ébullition coïncident. En vertu de la tension maximum de vapeur saturée du fluide donné, le point d'ébullition s'obtient pour la même valeur de la pression que le point de rosée. La ligne limite du plan $S = 0$ n'est donc autre chose que

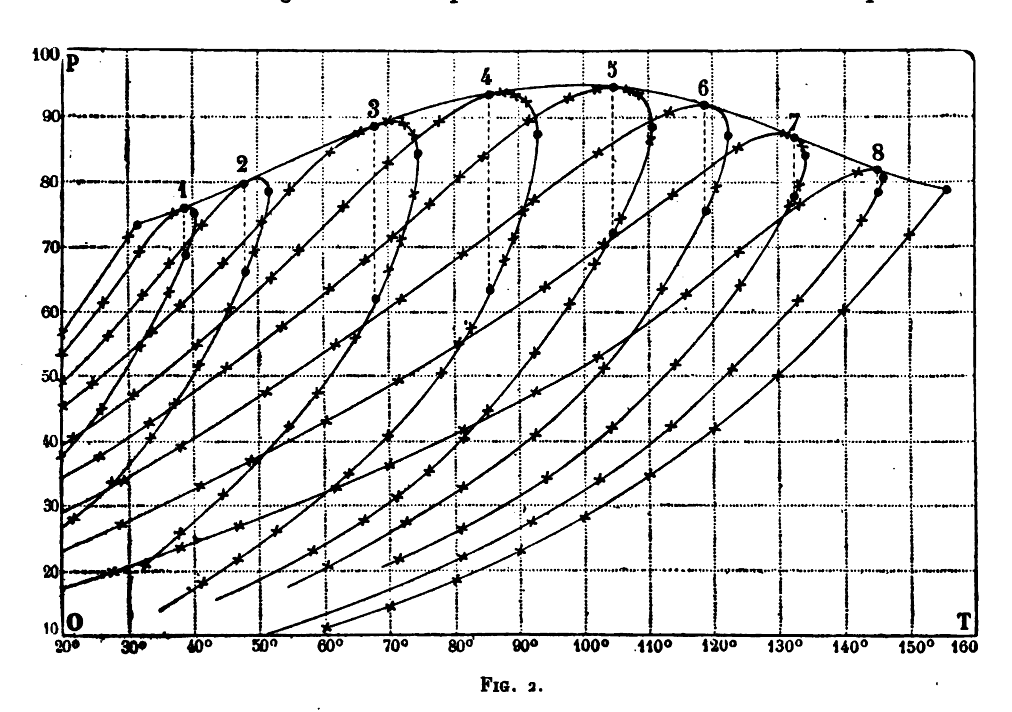


Fig. 2.

la courbe des tensions de vapeur saturée du gaz carbonique. Cette courbe est tirée des travaux de M. Amagat (1).

La ligne limite du plan $S = 1$ est la courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux : elle est empruntée au travail de M. Sajotchewski (2).

Les points critiques des diverses lignes limites décrivent dans l'espace une ligne dont l'origine est dans le plan TOP ou $S = 0$ le

(1) Amagat, *Annales de chimie et de physique*, 6e série, t. XXIX ; 1893.
(2) Sajotchewski, *Wiedemann's Annalen* (*Beiblätter*, t. III, p. 743 ; 1879)

point critique du gaz carbonique pur, et, l'extrémité, le point critique du gaz sulfureux pur, dans le plan $S = 1$.

Cette ligne est la *ligne critique* dans l'espace des TPS.

La surface limite peut donc être considérée comme formée de deux nappes, une première nappe que l'on peut appeler *nappe de rosée*, et une deuxième qui est la *nappe d'ébullition*.

Ces deux nappes ont trois lignes communes :

1° La courbe des tensions de vapeur saturée du gaz carbonique ;

2° La courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux ;

3° La ligne critique.

La courbe des tensions de vapeur saturée du gaz carbonique est une arête de la surface limite dans le plan $S = 0$, et la courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux est une arête dans le plan $S = 1$.

Le point critique d'une ligne limite n'est pas un point singulier de cette ligne ; en ce point la ligne de rosée et la ligne d'ébullition ont même tangente. Il en résulte que la ligne critique n'est pas une ligne singulière de la surface limite. En tout point de cette ligne, la nappe de rosée et la nappe d'ébullition ont même plan tangent. Il est essentiel de connaître la direction de ce plan tangent.

Remarquons, pour cela, que les lignes limites se projettent en vraie grandeur sur le plan TOP. Considérons le graphique obtenu par la réunion de toutes ces projections *(fig. 2)*. Par tout point compris à l'intérieur de ce graphique passent une ligne de rosée et une ligne d'ébullition. Soient T et P les coordonnées d'un pareil point. Si par ce point nous élevons une perpendiculaire au plan TOP, cette perpendiculaire rencontrera la surface limite en deux points, l'un appartenant à la nappe de rosée, l'autre à la nappe d'ébullition.

En d'autres termes, à tout point de la nappe de rosée correspond un point de la nappe d'ébullition qui a même projection orthogonale sur le plan TOP, d'où cette proposition :

La nappe de rosée et la nappe d'ébullition ont même contour apparent sur le plan TOP. *Ce contour apparent commun est celui de la surface limite.*

La projection d'un point de la ligne critique est la projection d'un point de la nappe de rosée et d'un point de la nappe d'ébullition confondus en un seul sur la surface limite, la droite de projection est donc tangente à la surface limite au point considéré de la ligne

critique, et le plan tangent à la surface en ce point perpendiculaire au plan TOP. D'où cette conclusion :

En tout point de la ligne critique, les deux nappes de rosée et d'ébullition sont tangentes au cylindre qui projette cette ligne sur le plan TOP. *La projection de la ligne critique est la trace de ce cylindre sur le plan* TOP.

En outre, dans le cas où nous sommes placés, c'est-à-dire pour les groupes gaz carbonique et gaz sulfureux, gaz carbonique et chlorure de méthyle, les points des nappes de rosée et d'ébullition infiniment voisins de la ligne critique se projettent toujours d'un même côté de la projection de cette ligne critique. Il en résulte que la projection de la ligne critique fait partie du contour apparent de la surface limite sur le plan TOP (1).

La surface qui traduit géométriquement les propriétés d'un mélange gazeux dans l'espace des TPS est donc entièrement connue.

Son contour apparent sur le plan TOP se compose :

1° De l'arête, courbe des tensions de vapeur saturée du gaz carbonique pur ;

2° De la projection de la deuxième arête, courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux pur ;

3° De la projection de la ligne critique.

Cette projection de la ligne critique sur le plan TOP est l'enveloppe des projections en vraie grandeur des lignes limites sur ce même plan. Elle est tangente à chaque projection, en la projection du point critique.

§ 3. — *Définition générale de la phase critique proposée par J. Willard Gibbs.*

Justification des dénominations : Point critique. Ligne critique. Point d'abscisse maximum.

Dans tout ce qui précède, les désignations employées pour les différents points et les différentes lignes dont il a été question, sont dues à M. Duhem. En particulier pour les points appelés point critique et point d'abscisse maximum, et la ligne appelée ligne critique.

Dans ses remarquables travaux sur les mélanges fluides, M. Van

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. III, § 6, p. 87 et suivantes.

der Waals s'est servi pour désigner les points et la ligne critiques d'autres dénominations : ce savant appelle le point critique, *point de plissement*, la ligne critique, *ligne de plissement*, et le point d'abscisse maximum, *point de contact critique.*

Dans un rapport présenté au Congrès international de physique réuni à Paris en 1900, rapport ayant pour titre : *Les méthodes de détermination des constantes critiques.* M. Mathias adopte les dénominations de M. Van der Waals, tout en ajoutant à la fin des conclusions :

« Il serait désirable de voir adopter, dans le cas des mélanges binaires, une terminologie uniforme pour la désignation des températures extrêmes de l'espace critique, de la ligne de plissement, etc. Après quoi, la complexité des phénomènes présentés par les mélanges étant reconnue, on ferait peut-être cesser le parallélisme mensonger qui existe actuellement entre les constantes critiques des corps homogènes et celles des mélanges, si l'on en croit certains tableaux de constantes critiques. »

Pour un fluide unique, l'état critique est caractérisé par deux propriétés bien distinctes :

1° *A cet état, le volume spécifique de la vapeur est identique à celui du liquide ;*

2° *La température critique est une limite maxima au-dessus de laquelle le fluide ne peut prendre l'état liquide sous aucune pression.*

La première propriété a fourni le principe de la méthode la plus correcte de détermination des éléments critiques d'un fluide unique. (Cailletet et Mathias.) On s'accorde généralement à la considérer comme définissant le mieux l'état critique.

Quand il s'agit de mélanges doubles, il existe en général une température à laquelle les deux phases distinctes coexistantes qui les constituent disparaissent pour donner naissance à une phase unique homogène. A cette température, les deux phases C et *c* n'ont pas seulement une même concentration, mais toutes leurs propriétés physiques deviennent identiques. La phase unique homogène est désignée par J. Willard Gibbs sous le nom de *phase critique,* et la température correspondante est la température critique.

Citons, d'ailleurs, le passage dans lequel J. Willard Gibbs (1) définit

(1) J. W. Gibbs, *On the equilibrium of heterogeneous substances* (*Transactions of the Academy of sciences and arts of Connecticut,* vol. III, p. 187-193, février 1876. Traduit par M. Henry Le Chatelier sous le titre : *Équilibre des substances chimiques,* p. 120-130).

d'une façon tout à fait générale ce qu'il entend par *phase critique.*

« Il a été établi par l'expérience que la transformation de deux états coexistants d'une même substance est parfois limitée dans une direction déterminée par un état final pour lequel toute distinction entre les états coexistants disparaît.

» Cet état a été appelé l'*état critique.* Des propriétés semblables sont sans doute présentées par des mélanges dont la composition peut varier indépendamment de la pression et de la température.

« En général, on peut définir une *phase critique,* celle pour laquelle la distinction entre les deux phases coexistantes disparaît. »

On trouve des exemples de ce phénomène dans un mémoire de M. Duclaux « sur la séparation des liquides mélangés », parvenu à la connaissance de J.-W. Gibbs après l'impression du passage qui vient d'être cité.

Dans ce mémoire, M. Duclaux (1) étudie les mélanges doubles que fournissent respectivement les trois composants indépendants suivants :

Alcool amylique, alcool, eau;

Alcool, éther, eau;

Acide acétique, éther, eau.

Dans les mélanges de deux gaz, la température que nous avons désignée avec M. Duhem sous le nom de température critique, est bien celle à laquelle le volume spécifique de la vapeur est égal au volume spécifique du liquide, celle aussi où les deux phases, liquide et vapeur, se confondent en une phase unique homogène, celle enfin où les concentrations deviennent identiques, ainsi que toutes les autres propriétés physiques. Dans l'exemple choisi, cette température est de 86°. L'appeler température critique, c'est traduire par un même mot des propriétés physiques identiques, qu'il s'agisse d'un fluide unique ou d'un mélange, et se mettre d'accord avec la définition d'Andrews et la désignation générale proposée par J. Willard Gibbs.

Quant à la température que nous avons appelée température limite, ou température du point d'abscisse maximum, elle ne nous paraît mériter à aucun degré le nom de température critique. Elle jouit bien de la propriété d'être la température maxima au-dessus de laquelle le système n'est plus liquéfiable, mais à cette température, la condensa-

(1) Duclaux, *Journal de physique,* 1re série, t. V, p. 13; 1876.

tion est loin d'avoir le caractère d'une condensation critique, puisque la phase liquide n'apparaît que pour disparaître aussitôt. Le liquide qu'on obtient sous la forme d'une goutte unique a un volume spécifique très différent de celui de la vapeur. Les concentrations de la goutte liquide et de la vapeur sont très éloignées l'une de l'autre.

Les noms de *point de plissement* et de *point de contact critique*, adoptés par M. Van der Waals, ne traduisent pas des propriétés générales de la matière. Ils servent uniquement à énoncer des propriétés géométriques de la surface ψ, construite au moyen d'un système spécial de coordonnées. Qu'on change la définition de la coordonnée x, par exemple, qui désigne la concentration, on changera la forme de la surface ψ, et les mots de point de plissement et de point de contact critique ne pourront être conservés.

Avec les désignations d'Andrews, de J. W. Gibbs et de M. Duhem, les mots de *température critique* et de *température du point d'abscisse maximum* conservent leur signification dans tous les espaces géométriques où l'on voudra représenter les propriétés d'un mélange gazeux.

Les dénominations employées nous paraissant désormais justifiées, revenons à la ligne limite et examinons la disposition de cette ligne dans deux cas intéressants :

1° *Loin des conditions critiques;*

2° *Au voisinage des conditions critiques.*

§ 4. — *Disposition d'une ligne limite loin des conditions critiques.*

Considérons, toujours pour fixer les idées, la ligne limite n° 4 qui correspond à la concentration moyenne $X_4 = 0,47103$ (*fig.* 2, p. 33, ou *fig.* 1, pl. II).

Élevons-nous à la température de 46°,2 par exemple, sur une parallèle à OP, nous rencontrons d'abord la ligne de rosée en un point R dont l'ordonnée est égale à 21,85 atmosphères, et la ligne d'ébullition en un point E, dont l'ordonnée est égale à 59,6 atmosphères (*fig.* 3, p. 39).

Donc, à la température de 46°,2, tant que la pression est comprise

entre 0 et 21,85 atmosphères, le mélange de concentration moyenne X_4 est à l'état de *vapeur homogène.*

Si la pression est comprise entre 21,85 atmosphères et 59,6 atmosphères, le mélange de concentration moyenne X_4 est séparé en *deux phases;* la *phase liquide* a une concentration S, la *phase vapeur* une concentration *s*. Nous verrons au chapitre V quelles sont à chaque

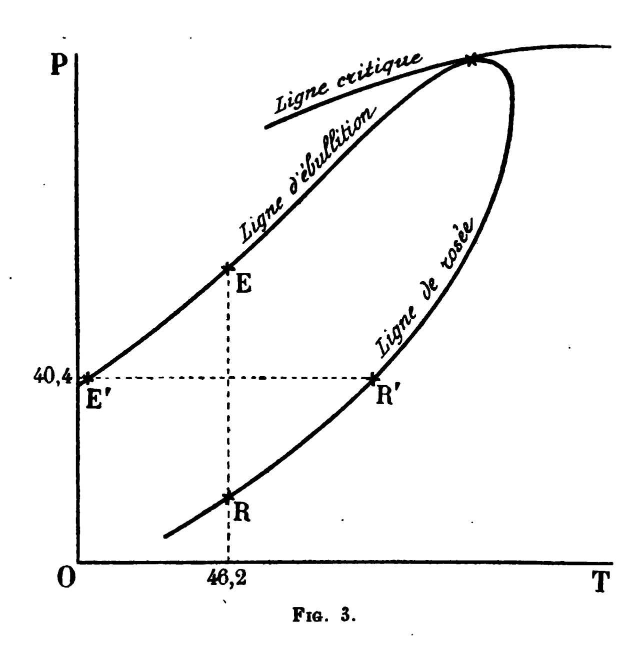


FIG. 3.

instant, pour chaque valeur de la pression intermédiaire, les valeurs respectives de S et de *s*.

Lorsque la pression est supérieure à 59,6 atmosphères, le mélange de concentration moyenne X_4 est à l'état de *liquide homogène.*

Ces faits sont une conséquence immédiate des deux propositions suivantes établies analytiquement par M. Duhem (1) :

1° Lorsqu'en *s'élevant* sur une parallèle à l'axe OP, on traverse *la ligne de rosée* d'un mélange de concentration moyenne X, on passe de la région du plan où le mélange *ne peut se condenser*, à la région du plan où ce mélange se *condense en partie ou en totalité.*

2° Lorsqu'en *s'élevant* sur une parallèle à l'axe OP, on traverse la

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 124.

ligne d'ébullition d'un mélange de concentration moyenne X, on passe de la région du plan où le liquide mixte doit se *vaporiser*, à la région du plan où ce liquide demeure *homogène*.

Déplaçons-nous maintenant à la pression constante de 40,4 atmosphères, par exemple, sur une parallèle à l'axe OT. Cette droite rencontre la ligne d'ébullition du mélange de concentration moyenne X_4 en un point E′ correspondant à la température de 21°,8, et la ligne de rosée en un point R′ correspondant à la température supérieure 70°.

Donc, sous la pression constante 40,4 atmosphères, le mélange de concentration moyenne X_4 est à l'*état homogène liquide* aux températures inférieures à 21°,8. Aux températures comprises entre 21°,8 et 70°, le mélange est séparé en deux phases, une *phase liquide* et une *phase vapeur*. La phase liquide a une concentration S, la phase vapeur une concentration *s*. On verra plus loin (chap. V) quelles sont à chaque instant, et pour chaque valeur de la température intermédiaire, les valeurs respectives de S et de *s*.

Aux températures supérieures à 70°, le mélange est à l'état de vapeur homogène ou à l'état de gaz.

Ces faits sont encore des conséquences des deux propositions précédemment énoncées, auxquelles il faut joindre ce nouveau théorème également dû à M. Duhem (1) :

Théorème. — *Dans les parties du plan* TOP, *qui sont éloignées de la projection de la ligne critique, la ligne de rosée et la ligne d'ébullition d'un mélange de concentration moyenne donnée montent toutes deux de gauche à droite.*

§ 5. — *Disposition d'une ligne limite, au voisinage des conditions critiques. La condensation rétrograde. La vaporisation rétrograde.*

Considérons d'abord le cas de la compression du mélange à température constante :

Pour le mélange en question, la température critique est de 86°, la température du point d'abscisse maximum 92°,8.

Élevons-nous à la température de 83° voisine de la température

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 126.

critique 86°, mais inférieure à cette température, sur une parallèle à l'axe OP. Les propriétés du mélange sont analogues à celles que l'on a trouvées loin des conditions critiques, une simple inspection de la ligne limite le démontre immédiatement.

Soit maintenant la température 88° comprise entre 86° (température critique) et 92°,8 (température du point d'abscisse maximum). Tant que la pression est comprise entre 0 et 68 atmosphères, le mélange de concentration moyenne X_4 est à l'état de *vapeur homogène.*

Si la pression est comprise entre 68 atmosphères et 93,4 atmosphères, le mélange est séparé en deux phases, une *phase liquide* et une *phase vapeur*. La phase liquide a une concentration S et la phase vapeur une concentration *s*. On verra (chapitre V) quelles sont à chaque instant, et pour chaque valeur de la pression intermédiaire, les valeurs respectives de S et de *s*.

Lorsque la pression devient supérieure à 93,4 atmosphères, le mélange est à l'état de gaz homogène.

Il suit de là que dans la région des pressions intermédiaires la phase liquide part de zéro, au premier point de rencontre de la parallèle à OP avec la ligne de rosée, commence par augmenter, passe par un maximum, puis décroît (condensation rétrograde) pour s'annuler de nouveau, au deuxième point de rencontre de la parallèle à OP avec la même ligne de rosée.

Au point de vue de sa disposition dans le voisinage des conditions critiques, une ligne limite présente trois points intéressants :

1° Le point critique;

2° Le point d'abscisse maximum où la tangente à la ligne limite est parallèle à OP;

3° Le point le plus haut où la tangente à la ligne limite est parallèle à OT.

Ces trois points ne sont pas toujours disposés dans le même ordre, sur les diverses lignes limites d'un même groupe de deux gaz.

Ainsi dans l'exemple choisi, de la ligne limite n° 4 du groupe CO^2-SO^2, le point le plus haut est situé entre le point critique et le point d'abscisse maximum. Ce point le plus haut appartient à la ligne de rosée. Il en est de même pour toutes les lignes limites correspondant à des concentrations inférieures à $X_4 = 0,47103$. Il en sera de même aussi pour les lignes limites dont les concentrations sont supérieures à 0,47103 jusqu'à la ligne limite qui correspond à la concentration 0,532.

Cette dernière n'est pas tracée sur le graphique des lignes limites. Le mélange de concentration moyenne $X = 0,532$ n'a pas été étudié expérimentalement ; la concentration $X = 0,532$ a été déterminée par interpolation, au moyen d'une méthode qu'on trouvera exposée au chapitre V.

La température critique de ce mélange est 101°, la pression critique 94,4 atmosphères, le point critique a pour coordonnées :

$$T = 101^\circ, \qquad P = 94,4.$$

La projection de la ligne critique sur le plan TOP a en ce point une tangente parallèle à OT. Pour la ligne limite correspondant à la concentration 0,532, le point critique et le point d'ordonnée maximum coïncident. Ce dernier appartient, dans ce cas seulement, à la fois à la ligne de rosée et à la ligne d'ébullition.

Pour toutes les concentrations supérieures à 0,532, le point d'ordonnée maximum de la ligne limite passe à gauche du point critique, et appartient à la ligne d'ébullition.

Le point d'ordonnée maximum et le point d'abscisse maximum peuvent, comme on vient de le voir, appartenir tous deux à la ligne de rosée ; mais ils peuvent aussi appartenir tous deux à la ligne d'ébullition. On trouve un exemple de ce cas dans l'étude du groupe chlorure de méthyle-gaz sulfureux.

Pour la ligne limite n° 7 de ce groupe (*fig.* 2, pl. II), ligne limite qui correspond à la concentration $X_7 = 0,9561$, si on considère une température comprise entre la température critique et la température du point d'abscisse maximum, en s'élevant sur une parallèle à OP, on rencontre d'abord la ligne d'ébullition en un point E_1 (*fig.* 4, p. 43), la totalité du système est à l'état *homogène liquide*, puis ce liquide se vaporise partiellement, la quantité de vapeur augmente d'abord, passe par un maximum, décroît ensuite et le système reprend l'état *homogène liquide* au second point d'intersection E_2 avec la ligne d'ébullition. C'est le phénomène de la *vaporisation rétrograde* à température constante. Malheureusement la ligne limite correspondante est trop aplatie pour que ce phénomène ait pu être observé.

Quand on étudie, dans le voisinage des conditions critiques, les propriétés d'un mélange gazeux soumis à une compression isothermique, le point d'ordonnée maximum ne jouant aucun rôle parti-

culier, on retrouve pour tout mélange, quelle que soit sa concentration, les propriétés que nous venons d'énoncer pour le mélange de concentration X_1.

Il n'en est plus de même si l'on étudie dans le voisinage des conditions critiques l'échauffement d'un mélange sous pression constante.

Considérons d'abord une ligne limite correspondant à une concen-

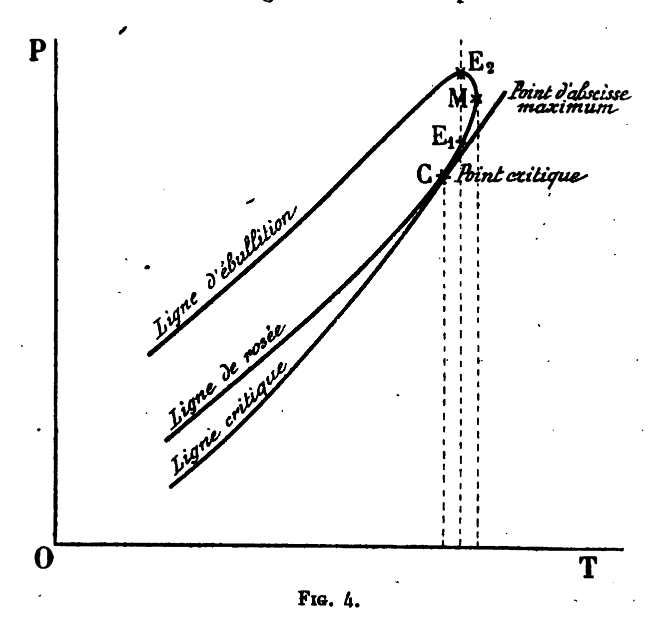


Fig. 4.

tration inférieure à 0,532 (*fig. 2*, p. 33, ou *fig. 1*, pl. II), le point d'ordonnée maximum est à droite du point critique, et appartient à la ligne de rosée.

Prenons une valeur de la pression inférieure à la pression critique, mais voisine de cette pression et déplaçons-nous à pression constante sur une parallèle à OT. Nous retrouvons les mêmes propriétés que dans l'étude de l'échauffement à pression constante, loin des conditions critiques.

Soit une pression comprise entre la pression critique, et la pression du point d'ordonnée maximum, la parallèle à l'axe OT rencontre la ligne de rosée en deux points.

Aux températures immédiatement inférieures à celle du premier point de rosée, le mélange est à l'état de vapeur homogène.

Aux températures comprises entre les températures des deux points de rosée le mélange est séparé en deux phases : liquide et vapeur.

Aux températures supérieures à celle du deuxième point de rosée, le mélange est d'abord à l'état de vapeur homogène, puis à l'état de gaz homogène.

La condensation rétrograde se produit dans l'intervalle des températures des deux points de rosée.

Considérons maintenant une ligne limite correspondant à une concentration supérieure à 0,532. Le point d'ordonnée maximum est à *gauche* du point critique, et appartient à la ligne d'ébullition.

Pour des pressions inférieures à la pression critique, l'échauffement sous pression constante produira les mêmes phénomènes que dans le cas précédent.

Considérons une pression comprise entre la pression critique et la pression du point d'ordonnée maximum. La parallèle à l'axe OT coupe la *ligne d'ébullition* en deux points.

Aux températures inférieures à celle du premier point d'ébullition, le mélange est à l'état *homogène liquide.*

Aux températures comprises entre les températures des deux points d'ébullition, le mélange est séparé en deux phases, *liquide* et *vapeur;* à la température du deuxième point d'ébullition, le mélange est à l'état *homogène liquide,* et aux températures supérieures à cette dernière, il est à l'état *homogène gazeux.*

En résumé, à des températures suffisamment basses, on a un mélange *homogène liquide.* Si on élève graduellement la température, on obtient pour une certaine valeur de cette dernière une bulle de vapeur; la température augmentant, la phase vapeur *augmente* d'abord, passe par un *maximum,* puis *diminue* et redevient nulle pour une valeur plus élevée de la température. C'est le phénomène de la *vaporisation rétrograde,* sous pression constante.

Ce phénomène n'a pu être observé sur les groupes étudiés, dans le cas où les lignes limites sont susceptibles d'en provoquer l'observation. La pression critique et la pression du point d'ordonnée maximum sont trop voisines l'une de l'autre (3 dixièmes d'atmosphère environ) pour qu'on puisse espérer maintenir entre les deux une pression qui mérite d'être appelée constante, eu égard surtout à l'extrême difficulté que présente la réalisation d'un échauffement sous pression constante.

L'intervalle de température dans lequel la vaporisation rétrograde se produit est de 2 degrés centigrades environ.

Toutes ces propriétés des mélanges gazeux binaires dans le voisinage des conditions critiques sont énoncées par M. Duhem (1) comme des conséquences de l'analyse.

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, ch. IV, p. 27 et suivantes.

CHAPITRE IV

Les isothermes d'un mélange; Étude quantitative de la condensation rétrograde.

§ 1. — *Les isothermes d'un mélange. Les points anguleux. Absence de point anguleux au point critique.*

Pour construire la surface limite, nous n'avons considéré que deux points d'une même isotherme : le point de rosée et le point d'ébullition. Il est intéressant de savoir comment se comportent, dans toute leur étendue, les isothermes d'un mélange. Ces isothermes ont, en effet, en général, des propriétés très différentes de celles que présentent les isothermes des fluides uniques.

Considérons, à titre d'exemple, le mélange n° 3 du groupe gaz carbonique-gaz sulfureux. La concentration moyenne de ce mélange est $X_3 = 0,33238$. La température critique 68°, la température du point d'abscisse maximum 74°,4.

Prenons une isotherme à une température inférieure à la température critique, soit l'isotherme 44°,5 (*fig. 1*, pl. III).

Pour de très faibles valeurs de la pression, le volume spécifique est très grand; quand la pression augmente, le volume spécifique diminue. Si donc nous prenons deux axes de coordonnées rectangulaires, l'axe des abscisses étant celui des volumes, et l'axe des ordonnées celui des pressions, nous obtenons une courbe continue asymptote à l'axe OV et s'élevant constamment de droite à gauche. Cette courbe continue est l'isotherme de la vapeur homogène.

Au moment où la pression atteint la valeur 31,2 atmosphères, la goutte liquide apparaît dans le tube; nous avons maintenant affaire à un mélange double séparé en deux phases, liquide et vapeur. Pour

diminuer le volume de ce mélange double, *il faut toujours augmenter la pression :* la partie d'isotherme que l'on obtient dans ces conditions est relative aux états hétérogènes. Clausius ayant nommé *isotherme pratique* l'isotherme des états hétérogènes dans le cas d'un fluide unique, nous conserverons dans le cas des mélanges cette dénomination.

L'*isotherme pratique* d'un mélange monte toujours de *droite à gauche;* mais cette isotherme pratique ne se raccorde pas avec la partie d'isotherme qui correspond à l'état homogène vapeur. Au moment où la goutte liquide se produit, c'est-à-dire au point de rosée sur le plan des PV, on observe une discontinuité dans l'orientation de l'isotherme. Cette discontinuité est accusée par une variation brusque du coefficient angulaire de la tangente.

Au point de rosée sur le plan des PV, la tangente à l'isotherme relative aux états de vapeur homogène fait un angle R (voir *fig. 1*, pl. III) avec la tangente à l'isotherme pratique. Le coefficient angulaire de la tangente à la partie homogène vapeur est plus petit que le coefficient angulaire de la tangente à l'*isotherme pratique;* ces deux coefficients angulaires sont d'ailleurs *négatifs.*

Autrement dit : au point de rosée, *l'isotherme pratique* descend *moins rapidement* de gauche à droite que l'isotherme relative à la vapeur homogène.

A partir du point de rosée l'*isotherme pratique* constitue une courbe continue jusqu'au moment où le volume spécifique devient 1^{cc},4549 et la pression 69,5 atmosphères. Le point correspondant est le point d'ébullition. A partir de ce moment, le système devient *homogène liquide.* L'isotherme relative au liquide homogène monte très rapidement de droite à gauche, asymptotiquement à l'axe OP. Elle ne se raccorde pas avec l'isotherme pratique, et au point d'ébullition on rencontre de nouveau une brusque variation du coefficient angulaire de la tangente.

Au point d'ébullition, la tangente à l'*isotherme pratique* et la tangente à l'isotherme relative au liquide homogène font un certain angle L. Le coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme relative au liquide homogène est inférieur au coefficient angulaire de la tangente à l'*isotherme pratique.* Ces deux coefficients angulaires sont d'ailleurs *négatifs.*

Au point d'ébullition, l'*isotherme pratique* descend *moins rapide-*

ment de gauche à droite que l'isotherme relative au liquide homogène.

Les choses se passent de la même manière tant que la température de l'isotherme considérée est inférieure à la température critique.

Pour l'isotherme critique, qui est celle de 68°, la discontinuité physique du passage de l'état de vapeur homogène à l'état de mélange double, se traduit toujours graphiquement par une variation brusque du coefficient angulaire au point de rosée. La tangente à l'*isotherme pratique* fait toujours un certain angle R avec la tangente à l'isotherme relative à la vapeur homogène; de plus, comme pour les isothermes inférieures à l'isotherme critique :

Au point de rosée, l'*isotherme pratique* descend *moins rapidement* de gauche à droite que l'isotherme relative à la vapeur homogène.

Au point d'ébullition de l'isotherme critique, c'est-à-dire au *point critique*, l'isotherme des états homogènes, pour des volumes inférieurs au volume critique, a en ce point la *même tangente* que l'*isotherme pratique*. Cette dernière se prolonge d'une manière continue au delà de la courbe de saturation.

Au point critique, par conséquent, la compressibilité du mélange hétérogène de vapeur saturée et de liquide est la même que la compressibilité du mélange homogène. Les deux phases C et *c*, qui constituent le mélange double, ont non seulement un même volume spécifique et une même concentration, elles ont aussi même compressibilité. L'identité de cette troisième propriété est une des plus sérieuses raisons à invoquer pour justifier le nom de *point critique* donné par MM. Willard Gibbs et Duhem au point considéré, car cette continuité entre les états homogènes et les états hétérogènes ne se produit qu'en ce point.

Soit une isotherme voisine de l'isotherme critique, et relative à une température supérieure, nous serons dans la région des condensations rétrogrades.

Prenons l'isotherme correspondant à la température de 70°. Cette isotherme coupe la *courbe de saturation* en deux points qui sont des points de rosée.

Au premier point de rosée, dont les coordonnées sont :

$$V = 5^{cc},7387$$
$$P = 66,2$$

la discontinuité se traduit toujours par l'existence d'un point angu-

leux, et, en ce point, l'*isotherme pratique* descend toujours moins rapidement de gauche à droite que l'isotherme relative à la vapeur homogène.

Au deuxième point de rosée, dont les coordonnées sont :

$$V = 2^{cc},3775$$
$$P = 89,8$$

le point anguleux qui avait disparu sur l'isotherme critique reparaît comme pour les isothermes inférieures à l'isotherme critique, mais on constate, par rapport à ces dernières, une *différence essentielle.*

Pour les isothermes de condensation rétrograde, au deuxième point de rosée, l'isotherme pratique descend *plus rapidement* de gauche à droite que l'isotherme relative à l'état homogène gazeux. L'angle des deux tangentes a *changé de signe* en passant par la valeur zéro sur l'isotherme critique.

Ce changement de signe de la différence des deux coefficients angulaires, en traversant le point critique, montre bien qu'elle s'annule en ce point. On aurait pu penser, en effet, qu'au point critique les deux tangentes ne coïncidaient pas, et que leur angle était simplement plus petit que les erreurs d'expérience. Le changement de signe que l'on vient de constater enlève à l'objection toute sa valeur.

De plus, si on considère une isotherme de condensation rétrograde plus éloignée de l'isotherme critique, l'isotherme correspondant à la température de 72°, par exemple, le point anguleux relatif au premier point de rosée existe toujours et le point anguleux du deuxième point de rosée est plus accusé que sur l'isotherme précédente de 70°. Enfin, pour l'isotherme 74°, les deux points anguleux existent encore, mais au deuxième point anguleux, l'angle est redevenu plus petit que sur l'isotherme 72°. Cet angle est nul de nouveau sur l'isotherme 74°,4, correspondant à la température du point d'abscisse maximum.

L'angle observé au deuxième point de rosée part donc de zéro sur l'isotherme critique, commence par croître sur les isothermes supérieures, passe par un maximum, puis décroît, pour s'annuler de nouveau sur l'isotherme relative à la température limite, qui est une courbe continue dans toute son étendue et correspondant à un seul état : celui de gaz homogène.

Il était intéressant de constater la coïncidence des deux tangentes

au point critique et la disposition de ces mêmes tangentes au deuxième point de rosée. Certains auteurs, parmi lesquels il convient de citer M. Mathias et M. Hartman, ont représenté des isothermes de mélanges, en conservant au point critique un point anguleux. Sur l'arc de la ligne de rosée qui va du point critique au point d'abscisse maximum, M. Hartman donne à l'angle du point anguleux le même signe qu'en un point de la ligne d'ébullition.

Cette disposition relative des trois parties d'une même isotherme ne pouvait résulter, jusqu'ici, que d'opinions théoriques, car c'est la première fois, à notre connaissance, qu'on a demandé à l'expérience la solution de la question.

M. Verschaffelt (1) a publié des observations sur les mélanges de gaz carbonique et d'hydrogène. Ces observations ne résolvent pas la question de la disposition relative des trois parties d'une même isotherme.

Ces faits se précisent par la considération suivante : Prenons un point sur la partie de la courbe de saturation qui appartient à la ligne d'ébullition, ce point étant situé loin du point critique. Formons en ce point l'excès du coefficient angulaire de la tangente à l'*isotherme pratique* sur le coefficient angulaire de la tangente à l'isotherme des états homogènes. Cet excès est positif. Si le point mobile se déplace sur la ligne d'ébullition, en marchant vers le point critique, cet excès, toujours positif, diminue constamment. Il s'annule au point critique, où il change de signe. Au delà de ce point, l'excès, devenu négatif, diminue d'abord, passe par un minimum, puis croît de nouveau, pour reprendre la valeur zéro au point où l'isotherme correspondante est tangente à la ligne de rosée (point d'abscisse maximum). En ce point, l'excès redevient positif : il augmente constamment quand le point mobile descend le long de la ligne de rosée.

Tels sont les faits révélés par l'expérience; ils sont entièrement conformes aux hypothèses et aux déductions développées par M. Duhem (2).

Ainsi, M. Duhem énonce les propositions suivantes relatives à l'isotherme pratique et à l'isotherme théorique :

(1) M. J. Verschaffelt, *Académie des Sciences d'Amsterdam*, séance du 28 décembre 1898.

(2) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 144 à 156.

1° « *Entre leur commun point de départ et leur commun point d'arrivée sur la ligne limite, l'isotherme théorique et l'isotherme pratique, qui se rapportent à une même concentration moyenne* X *et à une même température* T, *peuvent avoir un certain nombre de points de rencontre; ce nombre est impair si la température* T *est inférieure à la température critique, il est pair ou nul si la température* T *est comprise entre la température critique et la température du point d'abscisse maximum.* »

2° « *L'isotherme théorique et l'isotherme pratique qui se rapportent à la température critique du mélange de concentration* X, *sont tangentes entre elles au point critique.* »

M. Hartman a contesté qu'il en soit ainsi. Dans une communication à la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux, M. Duhem (1) avait donné une démonstration de la coïncidence des deux tangentes au point critique; M. Hartman (2) a fait remarquer que la démonstration est illusoire. Cette imperfection n'avait pas échappé à M. Duhem, qui, avant la publication de la note de M. Hartman, avait supprimé cette démonstration dans son *Traité élémentaire de mécanique chimique* (3). Dans cet ouvrage, la coïncidence des tangentes au point critique est annoncée comme conséquence d'*hypothèses* que nos expériences vérifient.

§ 2. — *La condensation rétrograde.*

Les valeurs de V qui figurent dans la construction des isothermes sont les valeurs du volume spécifique total du système, soit à l'état homogène, soit à l'état hétérogène. Pour la détermination de chaque point de l'isotherme, nous avons eu le soin de lire à la fois le volume total et le volume du liquide; nous pouvons donc construire les courbes représentant la loi de condensation du mélange à température constante (*fig. 1*, pl. V).

Si cette température est inférieure à la température critique, la con-

(1) Duhem, *Procès-verbaux des séances de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 1899.

(2) Dr Ch. M. A. Hartman, *On the phenomena of condensation in mixtures in the neighbourhood of the critical state*, 26 mai 1900.

(3) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, ch. IV, p. 149; 1899.

densation est normale : la phase liquide part de zéro, et croît graduellement jusqu'à ce que la totalité du mélange ait pris l'état liquide. Les courbes qui représentent la variation du volume liquide avec la pression n'offrent rien de particulier. Au chapitre VI, leur régularité présente, au point de vue du contrôle, un intérêt spécial. On verra, d'ailleurs, au chapitre V (p. 62), l'utilité de la lecture du volume liquide en chaque point de l'isotherme.

Notre travail contient l'étude quantitative du phénomène de la condensation rétrograde, pour les deux groupes gaz carbonique et gaz sulfureux, gaz carbonique et chlorure de méthyle, et pour chacun des mélanges dont nous avons construit la ligne limite.

Dans cette condensation rétrograde, les volumes liquides demeurant toujours relativement petits, on pourra donner une idée plus frappante du phénomène en le représentant graphiquement (*fig.* 2 *et* 3, pl. I).

Donnons la physionomie de ce phénomène dans les deux cas les plus favorables que nous ayons observés, et qui sont ceux des lignes limites n° 3 et n° 4 du groupe gaz carbonique et gaz sulfureux.

Prenons deux axes de coordonnées rectangulaires ; sur l'axe des abscisses portons les pressions, et sur l'axe des ordonnées, les volumes liquides.

Les nombres qui représentent les volumes liquides sont relatifs à l'unité de masse du mélange et exprimés en centimètres cubes.

Ligne limite n° 3. — Température critique 68° (*fig.* 2, pl. I).

CONDENSATION RÉTROGRADE Température : 70°		CONDENSATION RÉTROGRADE Température 72°		CONDENSATION RÉTROGRADE Température 74°	
Pressions en atmosphères	Volumes en centim. cubes	Pressions	Volumes	Pressions	Volumes
66,0	1er point de rosée	70,0	1er point de rosée	78,0	1er point de rosée
69,4	0,050	74,5	0,050	80,6	0,050
73,2	0,103	79,3	0,103	83,5	0,103
77,0	0,164	84,8	0,164	86,0	0,050
83,4	0,250	87,8	0,184	88,0	2e point de rosée
87,8	0,428	89,6	0,103		
89,6	0,263	89,8	2e point de rosée		
90,0	2e point de rosée				

Ligne limite n° 4. — Température critique 86° (*fig. 1*, pl. I).

CONDENSATION RÉTROGRADE Température 88°		CONDENSATION RÉTROGRADE Température 89°,6		CONDENSATION RÉTROGRADE Température 91°,4	
Pressions	Volumes	Pressions	Volumes	Pressions	Volumes
68,4	1er point de rosée	72,0	1er point de rosée	75,5	1er point de rosée
70,5	0,043	73,2	0,043	79,8	0,080
75,2	0,115	76,0	0,108	82,4	0,144
78,0	0,181	79,0	0,144	86,0	0,181
80,8	0,217	82,0	0,202	88,0	0,217
84,2	0,340	85,0	0,289	90,8	0,144
86,6	0,434	88,6	0,340	91,2	2e point de rosée
90,0	0,506	91,0	0,289		
91,0	0,450	92,0	2e point de rosée		
92,0	0,181				
92,4	2e point de rosée				

On voit par ces tableaux et les graphiques qui les accompagnent que le volume maximum du liquide va en diminuant à mesure que l'on s'éloigne de la température critique. C'est donc dans le voisinage immédiat de cette température qu'il faudra opérer, si, toutes choses égales d'ailleurs, on veut observer la condensation rétrograde dans les conditions les plus favorables.

Malheureusement, pour ces températures très voisines de la température critique, il se produit encore, dans le tube, des brouillards et des ménisques estompés qui rendent les lectures des volumes liquides presque impossibles. Le phénomène de la condensation rétrograde n'est pas douteux; il manque de netteté : on ne peut avoir qu'un renseignement qualitatif. Pour observer ce phénomène dans des conditions favorables, il faut aller à deux degrés environ au delà de la température critique.

Tant que le volume liquide croît, et jusqu'à sa valeur maximum, les lectures ne présentent aucune difficulté bien sérieuse : l'accroissement de la pression, comme le montrent les tableaux numériques et la figure, est notable pour chaque variation du volume. Il n'en est plus ainsi pour la lecture des volumes décroissants (condensation rétrograde). Ces volumes décroissent très vite, pour la moindre variation de pression ; c'est à peine si, entre le volume maximum du liquide et le volume zéro, on peut saisir correctement deux ou trois

points. Encore faut-il pour cela une grande habitude des lectures, un manomètre très obéissant, et un aide habile.

Cette chute des volumes est d'autant plus rapide que la température est plus voisine de la température critique; et cela n'a rien de surprenant, si l'on veut bien considérer la nature de la condensation critique. Ici, en effet, pour une valeur déterminée de la pression, le volume liquide disparaît *brusquement en totalité:* il passe de son maximum à zéro, sans variation de pression, c'est-à-dire, en suivant une droite rigoureusement parallèle à l'axe OV.

A mesure qu'on s'éloigne de la température critique, la chute des volumes se ralentit, les isothermes s'arrondissent, montrant ainsi par leur déformation continue la modification continue du phénomène. L'isotherme de condensation rétrograde se réduit à un point pour la température du point d'abscisse maximum.

Si, pour un même mélange de concentration moyenne X, on étudie la condensation rétrograde à diverses températures, le point qui, pour chaque isotherme, figure le volume maximum, décrit un certain lieu géométrique, dont les deux extrémités sont, d'une part, le point critique, de l'autre, le point correspondant à la température maximum. Nous avons représenté ce lieu sur la figure donnant la physionomie de la condensation rétrograde (*fig. 2 et 3*, pl. I). Dans les deux exemples choisis, on voit que la variation de la position de ce point satisfait, pour les diverses lignes limites, à une même loi.

Quand on a observé un grand nombre de fois la condensation rétrograde, on ne court plus aucun risque de se méprendre sur la nature de la condensation qu'on observe, même pendant la période de croissance des volumes. Le liquide n'a plus la même apparence qu'aux températures de condensation normale. Il prévient, pour ainsi dire, l'observateur que la condensation rétrograde se produira.

Le liquide est en effet, dans tous les cas où nous l'avons observé, d'une mobilité extrême, et cette particularité est surtout sensible avec des mélanges de gaz carbonique et de gaz sulfureux. Ces mélanges donnent aux températures inférieures à la température critique un liquide mixte produisant la sensation d'être huileux. On a pu se rendre compte de cet état, grâce au petit agitateur de M. Kuenen, qui décèle parfaitement une certaine viscosité et semble faire effort pour pénétrer dans ce liquide. Cette viscosité diminue, comme c'est le cas général, à mesure que la température s'élève; mais, jusqu'au point

critique lui-même, le liquide est loin d'acquérir la mobilité qu'il possède dans les régions de condensation rétrograde.

Un deuxième caractère, plus spécifique encore, de la condensation rétrograde, c'est la forme du ménisque capillaire produit par le liquide. Dans les régions de condensation normale, ce ménisque est toujours très sensible.

Dans les régions de condensation rétrograde, au contraire, le ménisque existe à peine pendant la période de croissance des volumes; quand le volume maximum est atteint, la surface libre du liquide est plane, et demeure plane pendant la condensation rétrograde.

Nous avons dit plus haut que le volume maximum du liquide obtenu dans la condensation rétrograde était toujours petit par rapport au volume spécifique du système total. Voici les nombres qui donneront une idée de ce rapport, dans les deux cas que nous avons cités comme exemples.

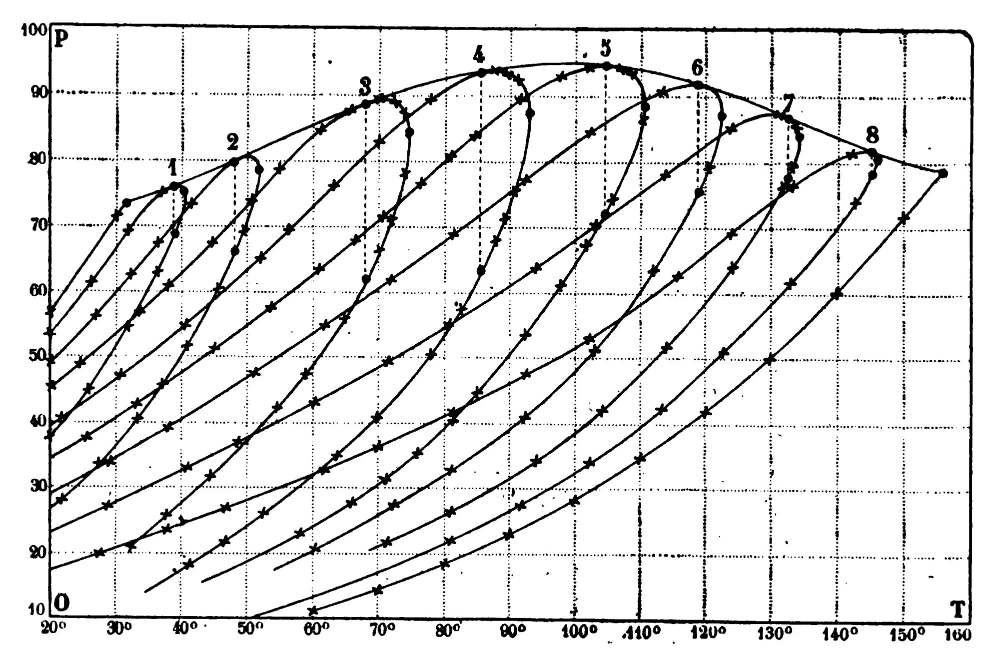
Ligne limite n° 3.

Températures	Rapports du volume maximum au volume total
—	—
70°	0,160
72°	0,065
74°	0,028

Ligne limite n° 4.

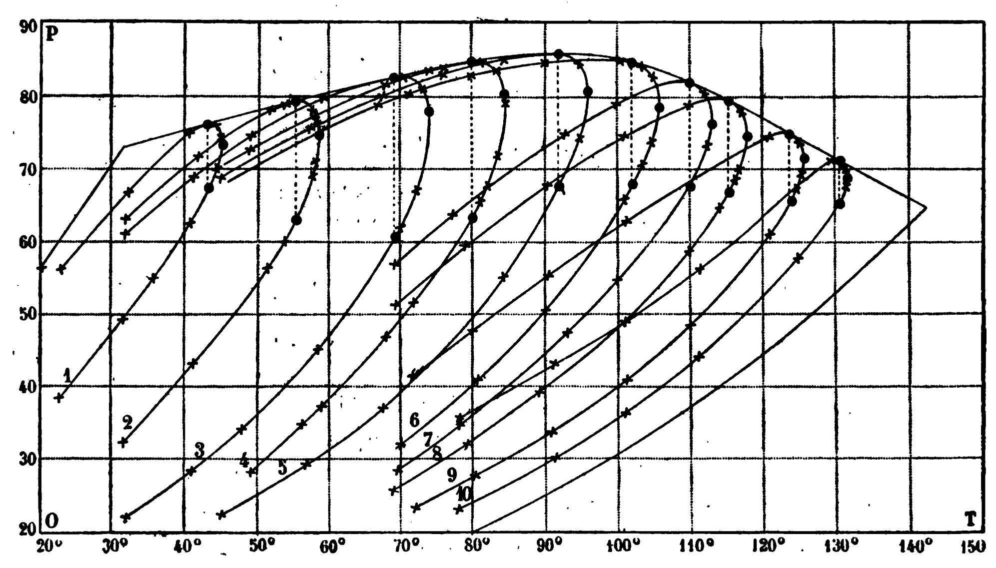
Températures	Rapports du volume maximum au volume total
—	—
88°	0,200
89°,5	0,117
91°	0,075

Pour toutes les autres lignes limites, le rapport du volume maximum au volume total est toujours du même ordre de grandeur, qu'il s'agisse du groupe gaz carbonique et gaz sulfureux ou du groupe gaz carbonique et chlorure de méthyle. Les tableaux de nombres placés à la fin de ce travail permettront d'ailleurs d'évaluer, dans chaque cas, la valeur numérique de ce rapport.



100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
P
O
T
1
2
3
4
5
6
7
8
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150°
160

Fig. 5.



90
80
70
60
50
40
30
20
P
O
T
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
100°
110°
120°
130°
140°
150

Fig. 6.

Nous sommes donc actuellement fixés sur ce phénomène curieux de la transformation d'un liquide en vapeur par compression isothermique, au moins en ce qui concerne les groupes que nous avons étudiés.

Pour chacun de ces groupes, on peut énoncer les résultats généraux suivants :

1° Le phénomène de la condensation rétrograde se produit entre la température critique d'un mélange et la température du point d'abscisse maximum de sa ligne limite. Sur le graphique des lignes limites, ce phénomène est observable dans l'aire circonscrite par l'ordonnée critique et la ligne de rosée.

2° La condensation rétrograde se produit pour une concentration quelconque comprise entre zéro et un. L'aire de condensation rétrograde, nulle pour la concentration zéro, commence par croître avec la concentration, passe par un maximum, puis décroît et reprend la valeur zéro pour la concentration un.

3° L'aire maximum de condensation rétrograde correspond à la concentration pour laquelle le phénomène s'observe dans les conditions les plus favorables ; on y dispose des plus larges limites de température et de pression.

4° Pour le groupe gaz carbonique-gaz sulfureux (*fig. 5*, p. 56), cette concentration privilégiée est comprise entre

$$X_3 = 0,33238 \qquad \text{et} \qquad X_4 = 0,47103.$$

Dans cette région, on dispose d'un intervalle de température d'environ 7° et d'un intervalle de pression de 30 atmosphères.

5° Les résultats relatifs au groupe gaz carbonique et chlorure de méthyle sont analogues aux précédents. Pour ce dernier groupe (*fig. 6*, p. 56), la concentration privilégiée est comprise entre les concentrations

$$X_3 = 0,35220 \qquad \text{et} \qquad X_4 = 0,43682.$$

6° Cette concentration privilégiée occupe sur les deux graphiques environ la même place. Les aires de condensation rétrograde relatives au premier groupe sont un peu plus étendues dans les deux sens que celles du second. Le premier groupe est plus favorable que le second à l'étude de la condensation rétrograde.

Cette analogie des propriétés des deux groupes peut permettre de généraliser les résultats acquis, et de prévoir qu'il en sera de même toutes les fois qu'on étudiera les mélanges de deux fluides ayant des pressions critiques assez voisines, et des températures critiques très éloignées. Nous nous proposons de demander ultérieurement à l'expérience des renseignements sur la légitimité de cette généralisation.

CHAPITRE V

Détermination des concentrations des deux phases liquide et vapeur le long des isothermes.

§ 1. — *Les systèmes bivariants. Théorèmes.* *Les propriétés mécaniques de la surface limite. Propriété des variables inverses.*

Le tracé des isothermes d'un mélange nous a montré que l'isotherme pratique s'élève constamment de droite à gauche pendant la condensation, c'est-à-dire que la pression augmente toujours, contrairement à ce qui se passe pour les fluides uniques, où l'isotherme pratique est une droite parallèle à OV, et où la pression demeure invariable pendant la diminution du volume.

Soit T la température de l'isotherme, S et *s* les concentrations respectives de la phase liquide et de la phase vapeur, à un moment donné, et P la valeur de la pression. Si le volume diminue, la pression P_1 qui assure le nouvel équilibre est supérieure à P.

Cette variation de la pression est l'indice de la variation des concentrations S et *s*. Sans cela, à la même température T, un même liquide se trouverait en équilibre en présence d'une même vapeur, sous une infinité de pressions différentes, variant depuis la pression du point de rosée jusqu'à celle du point d'ébullition.

Peut-on, à chaque époque de la condensation, déterminer les concentrations S et *s* des deux phases coexistantes, liquide et vapeur? Telle est la question qui se présente naturellement à l'esprit.

Deux physiciens, MM. Hartman (1) et Baly (2), ont fourni séparément

(1) Ch. M. A. Hartman, *The composition and the volume of the coexisting vapour and liquid phases of mixtures of methylchloride and carbonic acid*, 25 juin 1898.

(2) E. C. C. Baly, *On the distillation of liquid Air* (*Philosophical Magazine*, juin 1900).

une réponse. Le premier, en étudiant un mélange de gaz carbonique et de chlorure de méthyle à la température de 9°,5; le second, en étudiant la distillation de l'air liquide à diverses températures, sous la pression atmosphérique. Leur méthode est directe : elle consiste à faire une analyse chimique des deux phases coexistantes, liquide et vapeur. Compliquée et délicate, cette méthode s'applique surtout à des températures éloignées de la température critique; elle ne pourrait être utilisée dans les régions de condensation rétrograde. Lui demander des renseignements généraux sur un grand nombre de mélanges, d'un même groupe de deux gaz, voire même sur un certain nombre d'isothermes d'un unique mélange de concentration moyenne déterminée, c'est la rendre impraticable.

La surface limite, au contraire, une fois construite au moyen d'un assez grand nombre de lignes limites, permet de répondre à la même question d'une façon commode, précise et tout à fait générale.

Considérons la *variance* du système à un moment quelconque où les deux phases liquide et vapeur coexistent : le nombre des composants indépendants est égal à deux : gaz carbonique et gaz sulfureux; désignons-le par c. Le nombre des phases est égal à deux; désignons-le par φ. Soit v la variance du système, la définition de cette quantité s'exprime par l'égalité :

$$v = c + 2 - \varphi;$$

donc $v = 2$. Le système en question est *bivariant.*

Pour de pareils systèmes, J. W. Gibbs a démontré le premier des deux théorèmes suirants (1) :

THÉORÈME I. — *Si un système bivariant est en équilibre à une température donnée, sous une pression donnée, la composition qu'affectent au moment de l'équilibre les phases en lesquelles il est partagé est alors déterminée; elle ne dépend pas des masses des composants indépendants qui servent à former le système.*

M. Duhem a joint à ce théorème cette deuxième proposition :

THÉORÈME II. — *Si on se donne la température, la pression et les masses des composants indépendants qui forment un système bivariant,*

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique,* t. IV, liv. IX, chap. I, p. 281 à 300.

la masse de chacune des phases, au moment de l'équilibre, est EN GÉNÉRAL *déterminée.*

Cette deuxième proposition, toujours vraie pour les groupes gaz carbonique-gaz sulfureux, gaz carbonique-chlorure de méthyle, souffre des exceptions dont nous trouverons des exemples au chapitre VII.

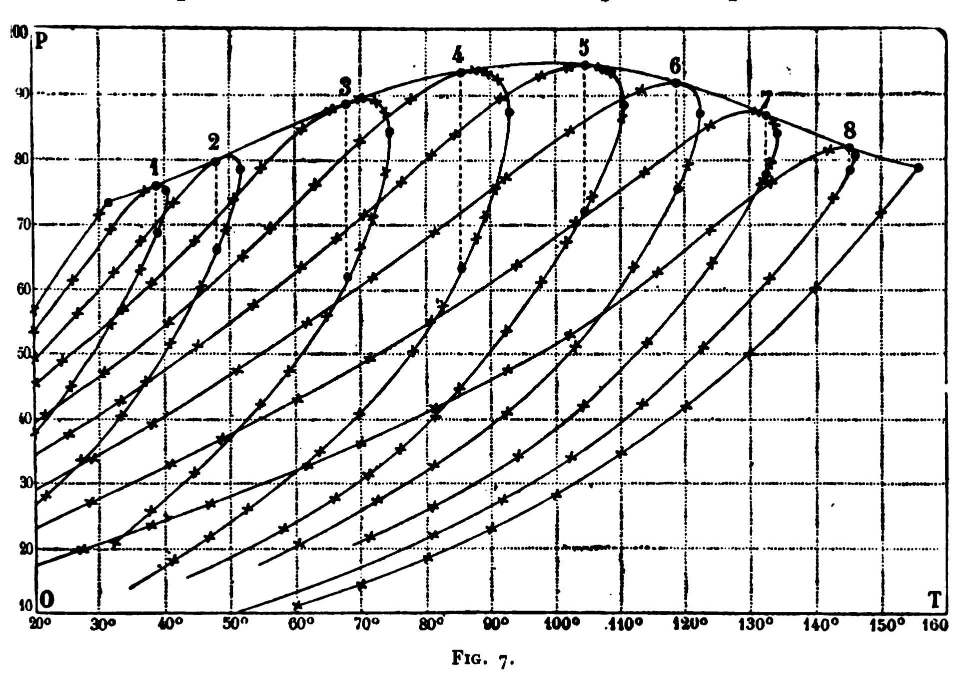


Fig. 7.

D'autre part, en discutant analytiquement les conditions générales de l'équilibre d'un mélange double, M. Duhem (1) a montré que la surface limite était la traduction géométrique de ces conditions.

Cela posé, considérons le graphique des lignes limites en projection sur le plan TOP, pour le groupe gaz carbonique-gaz sulfureux *(fig. 7)*. Prenons un point quelconque à l'intérieur du contour apparent de la surface limite, par exemple le point de coordonnées

$$T = 66°,3, \qquad P = 57,6.$$

Ce point est à l'intersection de la ligne de rosée n° 3 et de la ligne d'ébullition n° 6. Si nous élevons en ce point une perpendiculaire au

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, chap. I et chap. IV.

plan TOP, cette droite rencontre la surface limite en deux points, le premier appartenant à la surface de rosée, le second à la surface d'ébullition. Le point de la surface de rosée appartient à la ligne de rosée n° 3, et le point de la surface d'ébullition à la ligne d'ébullition n° 6.

Le premier théorème sur les systèmes bivariants, joint à la signification de la surface limite, permet d'énoncer la proposition suivante :

Tout mélange de gaz carbonique et de gaz sulfureux qui, à la température de 66°,3 *et sous la pression de* 57,6 *atmosphères, est susceptible de présenter une phase liquide et une phase vapeur coexistantes, donnera une phase liquide de concentration* $X_6 = 0{,}70926$ *et une phase vapeur de concentration* $X_3 = 0{,}33238$.

Les mélanges capables de présenter à la température de 66°,3 et sous la pression de 57,6 atmosphères deux phases coexistantes, sont ceux qui comprennent le point considéré à l'intérieur de leur ligne limite. Le graphique des lignes limites montre qu'il y a une infinité de ces mélanges dont les concentrations moyennes sont comprises entre X_3 et X_6.

D'après la deuxième proposition, chaque mélange sera caractérisé par la masse de sa phase liquide, et la masse de sa phase vapeur.

Nous rencontrons ici une propriété des mélanges doubles, absolument identique à celle que nous avons énoncée au début du chapitre II relativement à des mélanges d'éther et d'eau.

On voit aussi que la concentration X_3 de la vapeur est notablement inférieure à la concentration X_6 du liquide ; c'est conforme au cas le plus général que l'on rencontre dans la *distillation* d'un liquide mixte sous pression constante.

Enfin on peut constater qu'un système de valeurs des variables T, P, S ne définit pas un état *unique* du mélange, puisqu'un même système de valeurs de ces variables est, au contraire, compatible avec une infinité d'états, dans lesquels les concentrations S et *s* sont, il est vrai, identiques respectivement, mais où les masses et par suite les volumes peuvent différer. C'est la raison qui a imposé le choix des variables *normales* T, V, S dans l'étude des questions qui font l'objet du chapitre II.

§ 2. — *Interpolation des lignes limites.*

Par tout point M du plan TOP situé à l'intérieur du contour apparent de la surface limite passent une et une seule ligne de rosée, une

et une seule ligne d'ébullition. Le tracé de ces lignes déterminera donc les concentrations des deux phases coexistantes, pour tous les mélanges, en nombre infini, susceptibles de présenter ces deux phases dans les conditions de température et de pression définies par les coordonnées du point M.

D'où il suit qu'il importe de tracer un assez grand nombre de lignes limites, pour obtenir du graphique les renseignements très complets qu'il est en mesure de fournir.

Pour le groupe gaz carbonique et gaz sulfureux, nous avons tracé expérimentalement huit lignes limites. Quoique restreint, ce nombre est suffisant, car les lignes limites tracées sont assez voisines pour permettre la construction correcte, par interpolation, de telle ligne limite non tracée qu'on voudra.

L'inspection de la figure (*fig. 7,* p. 61) montre que seule une interpolation graphique saurait avoir un sens. Voici comment cette interpolation peut être effectuée.

Les concentrations moyennes $X_1, X_2, \ldots, X_8$ des lignes limites tracées sont connues : soient deux axes de coordonnées rectangulaires OS, OT (pl. IV). Sur l'axe horizontal OS portons des valeurs proportionnelles aux concentrations $X_1, X_2, \ldots, X_8$, et sur les ordonnées correspondantes, portons des valeurs représentant les températures critiques des divers mélanges.

Le point A correspondant à l'abscisse zéro représentera la température critique du gaz carbonique pur, le point B correspondant à l'abscisse *un* représentera la température critique du gaz sulfureux pur. La courbe joignant les points ainsi obtenus de A à B représente la variation de la température critique avec la concentration. Si on prend un point quelconque M sur la courbe AMB, on aura immédiatement la concentration moyenne X du mélange dont la température critique est 0μ.

Faisons la même construction pour les points d'abscisse maximum correspondant à chaque concentration, nous aurons une deuxième courbe représentant la variation des températures d'abscisse maximum avec la concentration. Cette nouvelle courbe, issue du point A et aboutissant au point B, est au-dessus de la précédente, comme l'indique le graphique des lignes limites.

Si nous traçons sur le graphique des lignes limites le lieu des points d'abscisse maximum, et le lieu des points de rosée aux diverses températures critiques (*fig. 1,* pl. II), les considérations précédentes nous donneront trois points d'une ligne limite quelconque :

1° Le point critique;

2° Le point d'abscisse maximum;

3° Le point de rosée critique.

En chacun des deux premiers points nous avons la tangente, qui est, au point critique, la tangente à la projection de la ligne critique, et au point d'abscisse maximum, la parallèle à OP.

Nous avons déterminé d'abord ces trois points d'une ligne limite à interpoler, parce que ce sont les plus remarquables, en ce sens qu'ils imposent cinq conditions à la ligne cherchée, et qu'ils définissent l'aire de condensation rétrograde. Mais ils sont manifestement insuffisants pour le tracé de la ligne; ils déterminent seulement un arc de la ligne de rosée.

On peut déterminer l'arc correspondant de la ligne d'ébullition. il suffit de construire sur le plan TOS (pl. IV) le lieu des points de rencontre de chaque ligne d'ébullition tracée :

1° Avec le lieu des points d'abscisse maximum;

2° Avec le lieu des points de rosée critiques.

Ces deux lieux sont représentés sur la figure, ils se trouvent au-dessous de la courbe AMB.

Une ordonnée menée à l'abscisse X rencontrera ces quatre courbes en quatre points, qui permettront de placer cinq points de la ligne limite cherchée; en deux de ces points on a la tangente.

Mais il y a plus, et on peut se procurer autant de points de la ligne limite cherchée que l'on voudra. Considérons sur le graphique des lignes limites (*fig. 1*, pl. II) une pression déterminée, celle de 60 atmosphères par exemple; menons par le point correspondant de l'axe OP une parallèle à OT. Rien n'est plus facile que de construire sur le plan TOS le lieu des points où les diverses lignes d'ébullition tracées rencontrent cette parallèle, de même pour les lignes de rosée. On adjoindra ainsi aux quatre courbes déjà tracées sur le plan TOS deux nouvelles courbes, qui détermineront les positions du point d'ébullition et du point de rosée, pour une ligne limite de concentration quelconque X, à la pression de 60 atmosphères.

Ces deux nouvelles courbes pouvant être tracées très rapidement pour une pression quelconque, on aura sur une ligne limite interpolée autant de points qu'on voudra, et on pourra interpoler, à son choix, un nombre quelconque de lignes limites.

Le nombre des lignes limites qu'il faudra demander à l'expérience est subordonné à l'exactitude du tracé des courbes sur le plan TOS.

§ 3. — *Détermination des concentrations. Courbes des concentrations. Discussion géométrique des cinq cas qui peuvent se présenter.*

Tableaux numériques.

Ceci posé, considérons le groupe gaz carbonique-gaz sulfureux, et, pour fixer les idées, la ligne limite n° 4, que nous avons déjà prise plusieurs fois pour exemple.

Soit une isotherme éloignée de l'isotherme critique, celle de 59°. Le point de rosée se produit pour la pression 31,2 atmosphères. En ce point, la concentration de la vapeur est évidemment la concentration moyenne du mélange $X_4 = 0,47103$. La concentration de la goutte liquide est celle de la ligne d'ébullition passant par le point de coordonnées

$$T = 59^{\circ} \qquad P = 31,2$$

soit

$$X_8 = 0,91095.$$

Le point d'ébullition se produit à la pression de 71,3 atmosphères. En ce point, la concentration du liquide est la concentration moyenne du mélange, soit $X_4 = 0,47103$; celle de la vapeur est la concentration moyenne de la ligne limite dont la ligne de rosée passe par le point de coordonnées

$$T = 59^{\circ} \qquad P = 71,3.$$

Cette ligne limite a pour concentration moyenne 0,2250. Il suit de là que le long de l'isotherme correspondant à la température de 59°, entre le point de rosée et le point d'ébullition :

1° La concentration de la vapeur diminue constamment et passe de la valeur de la concentration moyenne 0,47103 à la valeur plus faible 0,2250.

2° La concentration du liquide diminue constamment et passe de la valeur 0,91095 à la valeur plus faible 0,47103, qui est la concentration moyenne du mélange.

Entre le point de rosée et le point d'ébullition, il est facile de connaître, pour chaque valeur de la pression, les concentrations respectives des deux phases coexistantes, soit au moyen des lignes limites

tracées expérimentalement, soit au moyen des lignes limites interpolées. On peut ainsi, entre ces deux points, tracer la courbe représentant la variation des concentrations des deux phases coexistantes.

Ces courbes sont représentées sur la figure (*fig. 8*, p. 67) et désignées sous la rubrique : Liquide 59°, vapeur 59°.

Remarquons qu'au point extrême de la courbe des concentrations de la vapeur, qui correspond pour le liquide à la concentration moyenne X, cette courbe a une tangente dont le coefficient angulaire est négatif.

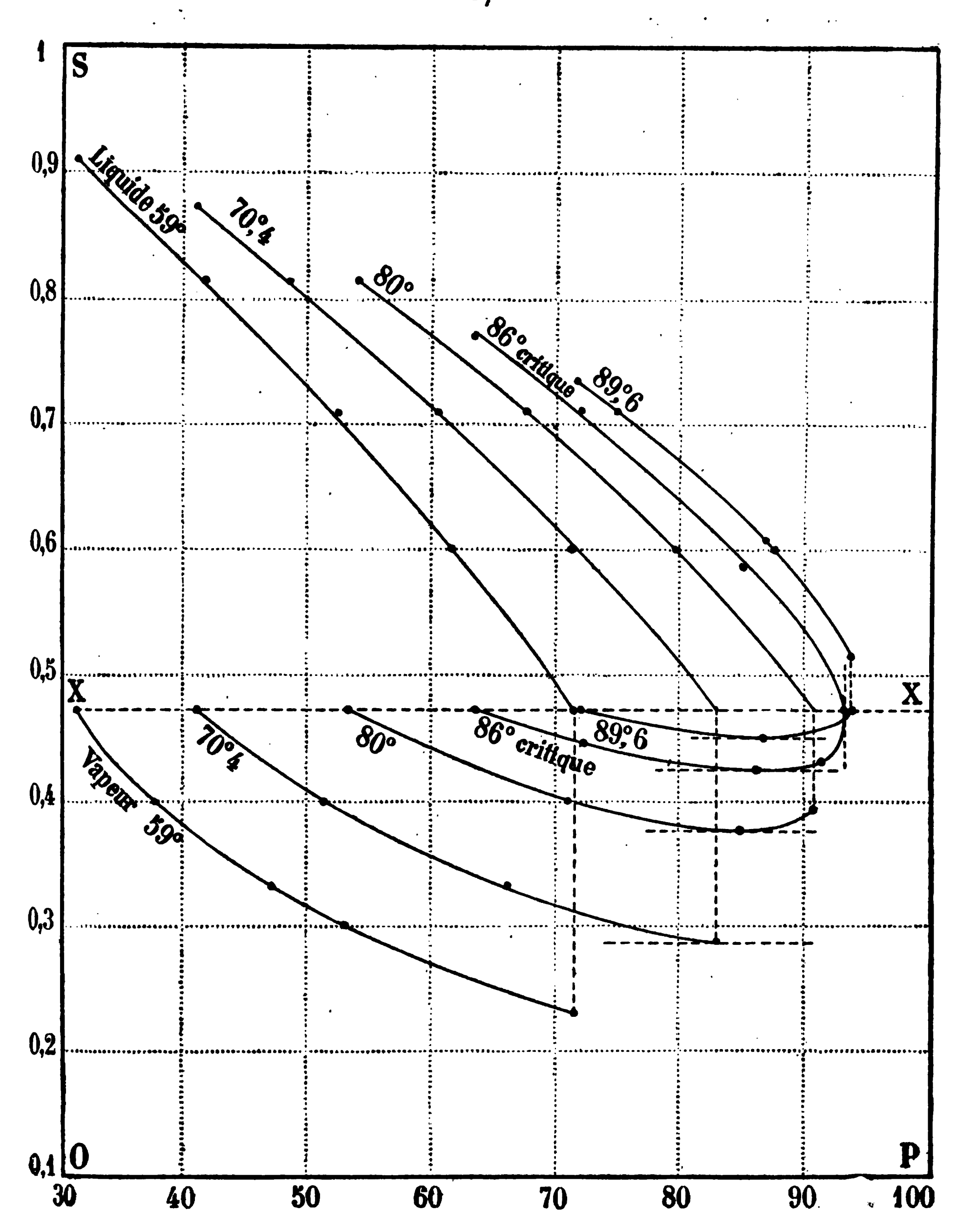
Les choses se passent de la même manière, tant que la température de l'isotherme considérée est telle, que la parallèle à OP menée par le point de l'axe des abscisses qui correspond à cette température, rencontre la ligne d'ébullition en un point situé au-dessous du lieu des points d'abscisse maximum (*fig. 1*, pl. II). Pour de telles isothermes, la parallèle à OP rencontre une même ligne d'ébullition et une même ligne de rosée en *un seul point.*

Considérons maintenant une isotherme, telle que la parallèle à OP, rencontre la ligne d'ébullition n° 4, en un point situé au-dessus du lieu des points d'abscisse maximum; soit, par exemple, l'isotherme correspondant à la température de 80°.

Le point de rosée se produit pour la pression 52,6 atmosphères, le point d'ébullition pour la pression 90,4 atmosphères. Le graphique des lignes limites montre que la parallèle à OP, menée par le point d'abscisse 80, rencontre les lignes d'ébullition comprises à l'intérieur de la ligne limite n° 4 en un seul point. La concentration du liquide diminue constamment depuis sa valeur au point de rosée, jusqu'à la concentration moyenne X_4 au point d'ébullition.

Il n'en est plus de même pour la vapeur; un certain nombre de lignes de rosée sont coupées par la parallèle à OP qui passe par l'abscisse 80, en deux points. Ces lignes de rosée sont celles qui appartiennent aux lignes limites dont les concentrations sont comprises entre la concentration de la ligne limite dont le point d'abscisse maximum est sur la parallèle 80, concentration qui a pour valeur 0,3760, et la concentration de la ligne limite dont la ligne de rosée passe par le point d'ébullition du mélange n° 4 à 80°. Ce point d'ébullition a pour coordonnées

$$T = 80 \qquad P = 90,4$$



1
S
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
X
0,4
0,3
0,2
0,1
O
P
X
30
40
50
60
70
80
90
100
Liquide 59°
70°,4
80°
86° critique
89°,6
70°4
80°
86° critique
89°,6
Vapeur 59°

Fig. 8.

La ligne de rosée qui passe par ce point a une concentration égale à 0,3900.

Pour cette isotherme 80°, la concentration de la vapeur diminuera depuis la valeur de la concentration moyenne du mélange 0,47103 jusqu'à la concentration de la ligne limite tangente à l'ordonnée de l'abscisse 80°, soit 0,3760. A ce moment, la concentration de la vapeur passe par un minimum. Elle augmente ensuite, puisque la parallèle 80 rencontre au-dessus du point d'abscisse maximum, des lignes de rosée qu'elle a déjà rencontrées au-dessous de ce point.

La courbe 80° du graphique des concentrations (*fig. 8,* p. 67) montre la variation des concentrations des deux phases le long de l'isotherme correspondant à la température de 80°. Au point extrême de la courbe des vapeurs qui correspond pour le liquide à la concentration moyenne X_4, le coefficient angulaire de la tangente est devenu *positif.*

Entre l'isotherme 59° et l'isotherme 80°, ce coefficient angulaire a dû s'annuler pour changer de signe. Il y a une isotherme de passage. Cette isotherme est celle qui correspond à la température 70°,4. Elle est nécessairement déterminée par l'intersection de la ligne d'ébullition n° 4 avec le lieu des points d'abscisse maximum. Le graphique des concentrations montre qu'au point extrême, le coefficient angulaire de la tangente à la courbe de vapeur 70°,4 est nul. Cette tangente est parallèle à OP.

L'isotherme critique 86° présente ce caractère particulier, que les deux courbes des concentrations du liquide et de la vapeur, se raccordent au point critique situé sur la ligne de concentration moyenne XX. La concentration du liquide diminue toujours constamment le long de l'isotherme, celle de la vapeur passe par un minimum, puisque le point critique sur le graphique des lignes limites est situé au-dessus du lieu des points d'abscisse maximum.

En outre, les deux courbes des concentrations du liquide et de la vapeur ont au point critique la même tangente. Il y a donc en ce point une continuité que nous avons déjà rencontrée dans la construction des isothermes, et dont nous retrouverons, dans le chapitre suivant, un autre exemple.

Cette tangente commune au point critique est parallèle à OS. Cela signifie, si l'on se reporte à la courbe des concentrations qui ne présente pas en ce point d'inflexion, que si l'on prend deux points infiniment voisins du point critique, situés l'un sur la courbe des concen-

trations du liquide, l'autre sur la courbe des concentrations de la vapeur, les valeurs de $\frac{dS}{dP}$ sont, en ces deux points, infinies et de signes contraires.

Ce résultat, contrôlé par l'expérience, est démontré analytiquement par M. Duhem (1).

En réalité, M. Duhem prend une autre définition de la concentration, mais le théorème subsiste. Considérons, par exemple, le liquide : M. Duhem appelle concentration le rapport

$$S' = \frac{M_2}{M_1}.$$

D'après la définition donnée plus haut, nous appelons concentration le rapport

$$S = \frac{M_2}{M_1 + M_2};$$

d'où la relation :

$$S = \frac{M_1 S'}{M_1 + M_1 S'} = \frac{S'}{1 + S'}.$$

Prenant les dérivées par rapport à P, on a :

$$\frac{dS}{dP} = \frac{\frac{dS'}{dP}(1 + S') - S'\frac{dS'}{dP}}{(1 + S')^2} = \frac{1}{(1 + S')^2} \times \frac{dS'}{dP}.$$

Le facteur $\left(\frac{1}{1 + S'}\right)^2$ étant, pour une ligne limite déterminée, toujours positif et fini, le rapport $\frac{dS}{dP}$ a toujours le même signe que le rapport $\frac{dS'}{dP}$, et devient infini en même temps que lui.

La courbe des concentrations, pour l'isotherme critique, constitue la forme de passage entre les courbes des concentrations relatives aux condensations normales, et celles relatives aux condensations rétrogrades. Pour ces dernières, la vapeur possède au premier point de rosée la concentration moyenne. Cette concentration diminue d'abord, passe par un minimum, puis croît de nouveau pour reprendre la valeur de la concentration moyenne au deuxième point de rosée.

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, ch. IV, p. 114.

Le liquide possède, pour le premier point de rosée, une concentration très supérieure, comme toujours, à la concentration moyenne. Cette concentration diminue constamment le long de l'isotherme de condensation rétrograde, mais ne descend pas jusqu'à la concentration moyenne, comme cela a lieu pour les isothermes de condensation normale.

Pour l'isotherme correspondant à la température du point d'abscisse maximum, la vapeur conserve une concentration constante égale à la concentration moyenne du mélange 0,47103. La goutte liquide qui apparaît, pour disparaître aussitôt, possède une concentration égale à 0,6250. On voit combien cette concentration du liquide est éloignée de celle de la vapeur. Ce point d'abscisse maximum ne saurait donc être appelé point critique.

La méthode que nous venons d'exposer pour la détermination des concentrations, n'est pas seulement la plus simple, elle nous paraît être une des plus précises.

D'une part, la concentration moyenne de chaque ligne limite tracée expérimentalement se détermine avec une grande exactitude. De l'autre, le petit agitateur de M. Kuenen permet, en assurant l'équilibre, une construction très précise de la ligne limite. Si l'on possède un nombre suffisant de ces lignes, l'interpolation de celles qui manquent ne présente aucune difficulté. De tout cela il résulte qu'un groupe de deux gaz est complètement étudié, au point de vue des concentrations, quand on a construit avec soin la surface limite.

Il est clair que la méthode employée pour déterminer les concentrations des deux phases le long d'une isotherme, s'applique tout aussi aisément, le long d'une isobare. Le graphique des lignes limites montre comment varieront ces concentrations.

Les tableaux numériques qui suivent sont relatifs à la ligne limite n° 4 du groupe gaz carbonique-gaz sulfureux; ils ont servi à la construction du graphique des concentrations.

Tableaux numériques des concentrations

Isotherme 59°

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
31,2	0,91095	31,2	0,47103
41,8	0,81380	37,8	0,40000
52,7	0,70930	47,0	0,33240
61,5	0,59970	52,7	0,30000
71,3	0,47103	71,3	0,22500

Isotherme 70°,4

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
41,0	0,8740	41,0	0,47103
48,4	0,8138	51,0	0,40000
60,4	0,7093	66,2	0,3324
70,8	0,5997	82,7	0,3020
82,7	0,47103		

Isotherme 80°

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
54,2	0,8138	52,6	0,47103
67,4	0,7093	62,0	0,4300
79,4	0,5997	71,0	0,4000
90,4	0,47103	84,7	0,3760 minimum
		90,4	0,3900

Isotherme 86°. — Critique.

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
63,2	0,7700	63,2	0,47103
72,0	0,7093	72,0	0,4440
84,6	0,5997	86,0	0,4220 minimum
93,0	0,47103	91,2	0,4300
		93,0	0,47103

Isotherme 88°. — Condensation rétrograde

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
69,6	0,7360	68,0	0,47103
73,8	0,7093	78,6	0,4450
81,0	0,6450	86,4	0,4360 minimum
86,2	0,5998	91,0	0,4450
93,4	0,4980	93,4	0,47103

Isotherme 89°,6 — Condensation rétrograde

Pressions	Concentrations du liquide	Pressions	Concentrations de la vapeur
75,0	0,7093	71,6	0,47103
86,6	0,6060	79,0	0,4560
87,4	0,5997	86,6	0,4500 minimum
93,2	0,5160	93,2	0,47103

CHAPITRE VI

Détermination des volumes spécifiques des deux phases liquide et vapeur le long des isothermes.

§ 1. *Calcul des volumes spécifiques. Les isothermes. Les isobares.*

Dans son travail intitulé : *Mesures concernant la surface de Van der Waals pour les mélanges de gaz carbonique et de chlorure de méthyle,* M. J.-P. Kuenen s'exprime de la manière suivante :

« Au cours des déterminations isothermiques, les phénomènes de condensation ne furent étudiés que qualitativement. La détermination des volumes des deux phases dans le tube serait, d'abord, très inexacte, mais, en outre, *elle ne conduirait pas au but qu'on doit se proposer. Il s'agit, en effet, de connaître la composition et la densité des phases coexistantes, et, pour cela, la détermination des volumes du tout ou des parties est insuffisante.* Provisoirement, l'examen quantitatif des phénomènes de condensation fut donc laissé de côté ; mais j'espère arriver bientôt à modifier la disposition des expériences, de telle façon que la détermination des compositions et des densités devienne possible. »

On a vu, dans le chapitre précédent, comment, grâce aux propriétés des systèmes bivariants, la connaissance, à chaque instant, des concentrations des deux phases coexistantes, peut se déduire du graphique des lignes limites. Ces concentrations une fois connues, la lecture, à chaque époque de la condensation isothermique, des volumes de la phase liquide et de la vapeur, permettra de calculer très simplement les volumes spécifiques de ces deux phases.

Soit, en effet, X la concentration moyenne du mélange soumis à la compression isothermique ; soient $\mathcal{M}_1$ la masse totale du fluide 1 contenue dans le mélange, $\mathcal{M}_2$ la masse totale du fluide 2. On a :

$$(1) \qquad X = \frac{\mathcal{M}_2}{\mathcal{M}_1 + \mathcal{M}_2}.$$

Supposons qu'à un moment donné les deux phases liquide et vapeur coexistent :

Soient V le volume du liquide, M_1 et M_2 les masses respectives des deux fluides contenues dans le volume V, la concentration S du liquide est

$$S = \frac{M_2}{M_1 + M_2}. \tag{2}$$

De même, soient v le volume de la vapeur m_1 et m_2 les masses respectives des fluides 1 et 2 contenues dans le volume v, la concentration de la vapeur est

$$s = \frac{m_2}{m_1 + m_2}. \tag{3}$$

On a identiquement

$$\begin{cases} \mathcal{M}_1 = m_1 + M_1 \\ \mathcal{M}_2 = m_2 + M_2 \end{cases} \tag{4}$$

De la relation (1) nous tirons

$$\mathcal{M}_2(1 - X) = \mathcal{M}_1 X \text{ ou } \mathcal{M}_2 = \frac{X}{1 - X}\mathcal{M}_1;$$

de même (2) et (3) donnent

$$M_2 = \frac{S}{1 - S}M_1, \qquad m_2 = \frac{s}{1 - s}m_1.$$

La deuxième relation (4) devient alors

$$\frac{X}{1 - X}\mathcal{M}_1 = \frac{s}{1 - s}m_1 + \frac{S}{1 - S}M_1. \tag{5}$$

Si $\mathcal{M}$ désigne la masse totale du mélange

$$\mathcal{M}_1 + \frac{X}{1 - X}\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}$$

ou

$$\frac{X}{1 - X}\mathcal{M}_1 = \mathcal{M}X.$$

L'égalité (5) devient donc :

$$\mathcal{M}X = \frac{s}{1 - s}m_1 + \frac{S}{1 - S}M_1. \tag{6}$$

D'autre part, en ajoutant l'une à l'autre les relations (4) on obtient :

$$\mathcal{M} = (m_1 + m_2) + (M_1 + M_2),$$

$$\mathcal{M} = m_1\left(1 + \frac{s}{1-s}\right) + M_1\left(1 + \frac{S}{1-S}\right)$$

ou enfin

$$\mathcal{M} = \frac{1}{1-s} m_1 + \frac{1}{1-S} M_1. \tag{7}$$

Les relations 6 et 7 constituent un système d'équations du premier degré à deux inconnues, d'où l'on peut tirer

$$\frac{M_1}{1-S} \quad \text{et} \quad \frac{m_1}{1-s}.$$

D'ailleurs, le volume spécifique Σ du liquide a pour valeur :

$$\Sigma = \frac{V}{M_1 + M_2} = \frac{V}{M_1 + \dfrac{M_1 S}{1-S}} = \frac{V}{\dfrac{M_1}{1-S}}.$$

Multiplions les deux membres de l'égalité (7) par s et retranchons de l'égalité (6), il vient :

$$\mathcal{M}(X - s) = \frac{M_1}{1-S}(S - s),$$

d'où

$$\frac{M_1}{1-S} = \mathcal{M}\frac{X-s}{S-s};$$

on a donc :

$$\Sigma = \frac{S-s}{X-s} \times \frac{V}{\mathcal{M}}. \tag{a}$$

De même, pour la vapeur, en multipliant les deux membres de l'égalité (7) par S et en retranchant de l'égalité (6) on obtient :

$$\sigma = \frac{S-s}{S-X} \times \frac{v}{\mathcal{M}}. \tag{b}$$

Les égalités (*a*) et (*b*) font connaître les volumes spécifiques du liquide et de la vapeur.

L'expérience donne X, $\mathcal{M}$, V et v. Le graphique des lignes limites

donne S et s. Nous avons toutes les quantités nécessaires au calcul des volumes spécifiques Σ et σ.

Pendant la construction de chaque isotherme, nous avons lu, pour tout état d'équilibre, le volume total occupé par le système hétérogène et le volume du liquide; on a, par différence, le volume de la vapeur. On a vu, *fig. 1*, pl. III, où se trouve représenté un réseau d'isothermes, combien l'allure de ces courbes est régulière, et de quelle manière elles se suivent, même quand elles correspondent à des températures très voisines. Cette régularité constitue un excellent contrôle des lectures du volume total.

Pour que les lectures du volume liquide puissent être faites avec une approximation suffisante, il faut que la masse totale du mélange soit assez grande, ou, ce qui est équivalent, que le volume de la panse du tube à compression soit grand, et le diamètre du tube proprement dit, où se font les lectures, assez petit. C'est pourquoi nous avons toujours opéré avec des tubes de Cailletet à grande panse (54 centimètres cubes). Le rapport du volume d'une grande division du tube au volume total était 0,00079. Cette division avait une longueur de 5 millimètres; on apprécie exactement le dixième de millimètre.

On peut négliger les premières lectures du volume liquide, sur lesquelles l'erreur relative peut être assez forte, et ne les conserver qu'à partir du moment où le volume liquide est devenu suffisant.

Avant d'entreprendre les calculs des volumes spécifiques du liquide le long des isothermes, nous avons voulu nous rendre compte de l'exactitude des lectures de ces volumes, et apprécier le degré de confiance qu'on pouvait leur accorder; nous avons, pour cela, construit les courbes représentant la loi de variation des volumes liquides pendant la condensation et figuré sur un même graphique les courbes relatives :

1° A deux isothermes correspondant à des températures inférieures à la température critique, soit 70°,4 et 78°,4;

2° A l'isotherme critique, 86°;

3° A deux isothermes de condensation rétrograde correspondant aux températures 88° et 89°,6 (voir *fig. 1*, pl. V).

Ces courbes montrent bien la régularité de l'accroissement des volumes liquides pour les diverses isothermes; elles ont, en outre, l'avantage de présenter la physionomie de la condensation rétrograde à la même échelle que celle de la condensation normale.

Ces résultats sont relatifs à la ligne limite n° 4 du groupe gaz carbonique-gaz sulfureux.

La régularité des lectures des volumes liquides et du volume total

étant contrôlée par le réseau des courbes précédentes, nous avons appliqué aux mêmes isothermes les formules donnant les valeurs des volumes spécifiques Σ et σ.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Ligne limite n° 4. — Groupe CO^2, SO^2. — $X_4 = 0{,}47103$.

P	S	s	V	Σ	v	σ
Isotherme 70,4						
41,0	»	0,471	0	»	9,973	9,973
44,8	0,844	0,442	Négligé	»	8,579	9,248
49,4	0,806	0,412	0,184	1,234	7,033	8,272
54,6	0,761	0,382	0,307	1,311	5,461	7,136
62,4	0,688	0,344	0,474	1,286	3,846	6,097
70,8	0,608	0,312	0,728	1,355	2,144	4,632
82,1	0,471	»	1,607	1,607	0	
Isotherme 78,4						
50,3	»	0,471	0	»	7,724	7,724
60,0	0,754	0,423	0,184	1,271	5,584	6,531
68,6	0,681	0,394	0,365	1,363	3,954	5,404
79,0	0,585	0,369	0,655	1,388	2,216	4,199
89,2	0,471	»	1,900	1,900	0	»
Isotherme 86. — Critique						
63,4	»	0,471	0	»	5,914	5,914
67,8	0,740	0,454	0,112	1,891	4,932	5,244
72,8	0,701	0,441	0,221	1,916	4,099	4,634
78,0	0,654	0,432	0,329	1,876	3,266	3,962
84,8	0,584	0,424	0,510	1,738	2,361	3,343
93,0	0,471	0,471	2,220	1,220	2,220	2,220
Isotherme 88. — Condensation rétrograde						
68,4	»	0,471	0	»	5,407	5,407
72,5	0,716	0,456	0,072	1,739	4,610	5,006
75,4	0,694	0,450	0,108	1,262	4,211	4,608
78,4	0,668	0,444	0,181	1,502	3,777	4,295
80,6	0,646	0,442	0,217	1,525	3,378	3,939
84,0	8,612	0,438	0,340	1,795	3,893	3,571
86,6	0,584	0,436	0,427	1,806	2,444	3,201
90,0	0,546	0,442	0,506	1,818	2,003	2,777
93,4	»	0,471	0	»	2,292	2,292
Isotherme 89°,6. — Condensation rétrograde						
71,8	»	0,471	0	»	4,900	4,900
73,2	0,723	0,466	0,072	3,725	4,610	
76,0	0,702	0,460	0,108	2,390	4,212	4,412
79,0	0,676	0,456	0,144	2,124	3,813	
82,0	0,650	0,453	0,202	2,219	3,393	
85,0	0,622	0,450	0,289	2,372	2,944	3,354
88,6	0,584	0,452	0,340	2,365	2,531	
91,4	0,548	0,458	0,289	2,032	2,220	
93,2	»	0,471	0	»	2,401	2,401

Nous avons construit les courbes représentant la variation des volumes spécifiques du liquide et de la vapeur le long des isothermes. Ces courbes ont l'allure indiquée par la figure 2 de la planche V. L'échelle des pressions ayant été conservée, nous avons exagéré beaucoup celle des volumes, de sorte que la moindre erreur commise sur leur mesure s'accusera par un déplacement considérable du point représentatif dans le sens vertical.

Cette échelle de volumes est d'ailleurs la même que celle utilisée dans la représentation de la loi de variation des volumes liquides pendant la condensation (*fig. 1*, pl. V).

Les courbes représentant la variation des *volumes spécifiques* de la vapeur ont toujours une forme identique, et offrent un réseau très régulier.

Il n'en est pas tout à fait de même des courbes relatives aux volumes spécifiques du liquide. Celles de ces courbes qui correspondent à des températures inférieures à la température critique, et la courbe correspondant à la température critique, ont une même forme générale : cette dernière se raccorde au point critique avec la courbe des volumes spécifiques de la vapeur. En ce point la courbe unique admet une tangente parallèle à OV.

Les courbes relatives aux volumes spécifiques du liquide ont une allure un peu différente, pour les températures de condensation rétrograde. D'autre part, la courbe correspondant à la température 89°6 (condensation rétrograde) occupe, sur le graphique, une place qui peut surprendre à première vue.

Cette position s'explique pourtant très bien, si on se reporte à la formule qui donne les valeurs des volumes spécifiques du liquide et au graphique représentant la variation des concentrations (*fig. 8*, p. 67), on a, en effet :

$$\Sigma = \frac{S - s}{X - s} \times \frac{V}{\mathcal{M}}.$$

Les valeurs lues du volume V sont à très peu près les mêmes, au début de la condensation, soit pour la courbe de condensation rétrograde correspondant à la température de 88°, soit pour la courbe correspondant à la température de 89°,6. Si les valeurs de Σ sont très supérieures pour cette dernière courbe, cela tient au facteur $X - s$ qui figure en dénominateur. Le graphique des concentrations montre,

en effet, que pour ces deux courbes de condensation rétrograde, le facteur S — *s* qui se trouve en numérateur, conserve à très peu près la même valeur, tandis que le facteur X — *s* relatif à la courbe 89°,6, est environ la moitié de celui qui correspond à la courbe 88°.

Les courbes représentant la variation du volume spécifique de la vapeur et du liquide le long des isothermes, sont les sections planes parallèles au plan VOP d'une certaine surface construite dans l'espace (PVT). Cette surface a une forme assez compliquée, elle présente deux plis, et la continuité n'apparaît guère dans la déformation des isothermes de cette surface.

Au contraire, les sections parallèles au plan des VT, c'est-à-dire les isobares, se déforment d'une manière parfaitement continue, et mettent bien en évidence les deux plis de la surface.

La forme de ces isobares est représentée dans les graphiques de la pl. VI, où l'on a figuré les isobares relatives au liquide, et les isobares relatives à la vapeur. Ces isobares respectives constituent, en général, pour la vapeur et le liquide, deux courbes séparées; seule l'isobare critique est une courbe unique pour le liquide et la vapeur; cette isobare admet alors, au point critique, une tangente parallèle à OV.

CHAPITRE VII

Les lignes de J. Willard Gibbs et Konovalow.

§ 1. — *Le point indifférent ou point de Gibbs et Konovalow.*

Tous les résultats énoncés jusqu'ici sont relatifs au groupe gaz carbonique-gaz sulfureux. Ils se reproduisent, à la grandeur près, pour le groupe gaz carbonique-chlorure de méthyle. Dans chacun de ces groupes, les mêmes conditions se trouvent, en effet, réalisées.

1° Les températures critiques des fluides composants sont très éloignées l'une de l'autre :

1er Groupe. — *Gaz carbonique*, 31°,4; *gaz sulfureux*, 156°.

2e Groupe. — *Gaz carbonique*, 31°,4; *chlorure de méthyle*, 143°.

2° Les pressions critiques des fluides composants sont au contraire assez voisines :

1er Groupe. — *Gaz carbonique*, 73; *gaz sulfureux*, 78,9.

2e Groupe. — *Gaz carbonique*, 73; *chlorure de méthyle*, 65.

3° La température critique d'un mélange quelconque est toujours comprise entre les températures critiques extrêmes des fluides composants.

4° La pression critique d'un mélange quelconque est toujours supérieure à la plus petite des pressions critiques des fluides composants, et devient, pour certains mélanges, supérieure à la plus grande.

5° La projection de la ligne critique présente, dans les deux cas, un point d'ordonnée maximum semblablement placé sur cette projection. La projection de la ligne critique a donc sensiblement la même forme dans les deux cas.

6° Les courbes des tensions de vapeur saturée des fluides composants sont, dans les deux cas, très éloignées l'une de l'autre. Les contours apparents des deux surfaces limites sur le plan TOP présentent des formes analogues.

7° Les ouvertures des lignes limites sont, dans des régions correspondantes, à peu près égales.

8° Les lieux des points d'abscisse maximum et des points de rosée critiques ont, sur les deux graphiques, les mêmes situations et les mêmes formes respectives; les graphiques des lignes limites présentent le même aspect général.

Toutes ces conditions entraînent des formes analogues pour les surfaces limites. Or, c'est de la surface limite, qu'on déduit les principaux résultats relatifs à la liquéfaction d'un mélange de deux gaz.

Nous nous sommes demandé quelle serait la forme de cette surface, dans le cas où les deux courbes des tensions de vapeur saturée des deux fluides composants seraient très voisines l'une de l'autre.

Ce cas est offert précisément par le groupe chlorure de méthyle-gaz sulfureux; nous avons donc étudié ce dernier groupe, et construit sept lignes limites correspondant aux concentrations suivantes.

$$X_1 = 0{,}2992$$
$$X_2 = 0{,}4343$$
$$X_3 = 0{,}5615$$
$$X_4 = 0{,}6810$$
$$X_5 = 0{,}7927$$
$$X_6 = 0{,}8993$$
$$X_7 = 0{,}9561.$$

Le caractère essentiel qui distingue ce groupe des précédents, se rencontre dans l'examen du contour apparent, sur le plan TOP, de la surface limite. Ce contour apparent n'est plus uniquement constitué par les deux courbes des tensions de vapeur saturée des fluides 1 et 2, et par la projection de la ligne critique. Il arrive même que tout ou partie de ces lignes n'appartiennent plus au contour apparent. Par contre, ce contour apparent comprend la projection de deux lignes particulières de la surface limite, qui portent le nom de *lignes de Gibbs et Konovalow.*

Ces lignes de Gibbs et Konovalow sont les lieux géométriques de *points de Gibbs et Konovalow* qu'il importe de définir.

Considérons, par exemple, la ligne limite du mélange n° 3 dont la concentration moyenne est :

$$X_3 = 0{,}56150.$$

A la température de 110°, la goutte liquide apparaît pour une pression égale à 36 atmosphères. Les coordonnées du point de rosée sont donc :

$$T = 110^{\circ} \qquad P = 36.$$

A cette même température, le point d'ébullition se produit pour une pression de 39,4 atmosphères. Les coordonnées du point d'ébullition sont :

$$T = 110^{\circ} \qquad P = 39{,}4.$$

Entre le point de rosée et le point d'ébullition, on observe une variation de pression de 3,4 atmosphères. Cette variation de pression entre deux points correspondants d'une même ligne limite est à peine le dixième de ce qu'elle était pour les groupes précédents, les lignes limites sont bien moins ouvertes.

A la température de 123°,6 la pression du point de rosée est 46,2 atmosphères ; ce point a donc pour coordonnées

$$T = 123^{\circ}{,}6 \qquad P = 46{,}2.$$

Les coordonnées du point d'ébullition sont :

$$T = 123^{\circ}{,}6 \qquad P = 48{,}6.$$

La variation de pression, entre le point de rosée et le point d'ébullition, n'est plus que de 2,4 atmosphères. Les deux branches de la ligne limite se rapprochent.

A la température de 132°, le point de rosée a pour coordonnées

$$T = 132^{\circ} \qquad P = 55{,}3.$$

Le point d'ébullition :

$$T = 132^{\circ} \qquad P = 55{,}3.$$

Le point de rosée et le point d'ébullition *coïncident.*

La ligne de rosée et la ligne d'ébullition ont un point commun.

Un point commun à ces deux lignes s'est aussi présenté dans l'étude des groupes précédents, mais c'était le *point critique ;* il était caractérisé par l'égalité des volumes spécifiques du liquide et de la vapeur saturée, la température correspondante était la température critique, et la condensation s'effectuait suivant une forme particulière, nous l'avons appelée condensation critique.

Ici, rien de pareil, sous une même pression, les volumes spécifiques de la vapeur saturée et du liquide saturé sont très différents; leur rapport est le suivant :

$$\frac{\text{Volume spécifique de la vapeur}}{\text{Volume spécifique du liquide}} = \frac{9,8}{2,9}.$$

La condensation du mélange à la température de 132° ne présente aucune des particularités de la condensation critique, elle a, au contraire, tous les caractères d'une condensation normale, car la phase liquide augmente graduellement jusqu'au moment où l'on obtient une petite bulle de vapeur à l'extrémité du tube. La température de 132° est, en effet, très éloignée de la température critique qui, pour le mélange considéré, est celle de 146°.

Le caractère spécifique de cette condensation est la constance de la pression pendant la diminution du volume total. Cette pression est indépendante des masses respectives des deux phases coexistantes. A la même température, et sous la même pression, le système est en équilibre quel que soit son volume. Le mélange double est alors dans un état d'équilibre indifférent. Dans ces conditions, la thermodynamique exige (1) que les concentrations S et s du liquide et de la vapeur, soient constamment identiques entre elles, et égales à la concentration moyenne X_2 du mélange considéré.

En d'autres termes, le mélange à la température de 132° se comporte comme un fluide unique; il a une tension maximum de vapeur saturée égale à 55,3 atmosphères.

Le point de la ligne limite n° 3 ayant pour coordonnées $T = 132°$ $P = 55,3$, porte le nom de *point indifférent*. On l'appelle aussi *point de Gibbs et Konovalow*. Cette deuxième dénomination sera légitimée dans le cours de ce chapitre.

A la température de 138°,8 le point de rosée a pour coordonnées

$$T = 138°,8 \qquad P = 59,5$$

le point d'ébullition

$$T = 138°,8 \qquad P = 61.$$

La ligne de rosée et la ligne d'ébullition se séparent de nouveau, cette dernière restant toujours au-dessus de la ligne de rosée. Comme, d'ail-

(1) Duhem, *Traité élémentaire de mécanique chimique*, t. IV, chap. Ier, p. 1 à 5.

leurs, il n'existe pas d'autre point de Gibbs et Konovalow entre 132° 138°8, il en résulte, qu'au point de Gibbs, la ligne de rosée et la ligne d'ébullition *ne se traversent pas*. Elles sont tangentes en ce point.

Ce résultat, que l'expérience indique pour des mélanges de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux, est général. La théorie exige, qu'en un point de Gibbs et Konovalow, la ligne de rosée et la ligne d'ébullition ne *se traversent jamais* (1).

A la température de 144°,4 le point de rosée a pour coordonnées :

$$T = 144°,4 \qquad P = 63,8;$$

le point d'ébullition

$$T = 144°,4 \qquad P = 66,4.$$

La différence des pressions est supérieure à la différence précédente, la ligne limite s'ouvre davantage.

Enfin, à 146°, les coordonnées sont les suivantes :

Point de rosée.	T = 146	P = 65
Point d'ébullition . . .	T = 146	P = 67,2.

Ce dernier point d'ébullition est le point critique; il est donc aussi un deuxième point de rosée, c'est le point commun à la ligne de rosée et à la ligne d'ébullition déjà rencontré dans les groupes précédents; ce dernier point appartient à la ligne critique, le liquide et la vapeur y ont même volume spécifique. On voit combien il diffère d'un point de Gibbs et Konovalow.

§ 2. — *Les lignes de Gibbs et Konovalow. Le contour apparent de la surface limite.*

Le point de Gibbs et Konovalow étant maintenant défini, considérons des mélanges de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux dont la concentration soit voisine de celle du mélange n° 3. Ces divers mélanges auront des lignes limites donnant des points de Gibbs; ces points se trouveront donc dans l'espace sur un lieu géométrique qui sera une *ligne de Gibbs et Konovalow*. Cette ligne appartient à la surface limite, elle est une ligne commune à la nappe de rosée et à la

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 121.

nappe d'ébullition. D'ailleurs, d'après ce qui a été dit plus haut relativement à un point de Gibbs, tout le long d'une ligne de Gibbs et Konovalow la nappe de rosée et la nappe d'ébullition ne *se traversent pas*. Elles sont *tangentes* le long de cette ligne.

Il importe de savoir comment cette ligne de Gibbs et Konovalow est orientée sur la surface limite.

Le mélange n° 1 de concentration $X_1 = 0{,}29922$ ne donne pas de point de Gibbs. Quant au mélange n° 2 de concentration moyenne $X_2 = 0{,}4343$, il donne un pareil point situé précisément sur la ligne critique (voir *fig.* 2, pl. II); ce point est donc à la fois point de Gibbs et point critique. Les circonstances physiques de l'observation de ce point sont les suivantes :

1° A aucun moment on ne distingue, dans le tube, le mélange séparé en deux phases; — 2° à l'instant précis où les conditions critiques sont réalisées, on aperçoit, pour le plus léger mouvement de l'agitateur, des stries ondulées longitudinales, très brillantes et sans brouillard; la moindre variation de pression dans un sens quelconque les fait disparaître aussitôt.

M. Duhem (¹) a donné à ce point le nom de *point de passage*, et à la ligne limite correspondante le nom de *ligne de passage;* il a justifié ces dénominations et établi la proposition suivante :

Théorème. — *La ligne limite qui rejoint la ligne critique en un point de passage a, en ce point, un rebroussement; la tangente commune à la ligne de rosée et à la ligne d'ébullition coïncide avec la tangente commune à la ligne critique et à la ligne de Gibbs et Konovalow.*

La ligne de Gibbs et Konovalow est donc issue de la ligne critique au point de passage indiqué sur le graphique par le nombre 2 (groupe O, *fig.* 2, pl. II). Ce point appartient à la ligne limite n° 2, correspondant à la concentration moyenne $X_2 = 0{,}4343$. Si, à partir de cette concentration, on en considère d'autres de plus en plus élevées, les lignes limites correspondant à ces concentrations fourniront des points de Gibbs s'élevant sur la surface limite, et se produisant successivement à des températures et pour des pressions de moins en moins élevées: d'où il suit que la ligne de Gibbs et Konovalow, issue tangentiellement de la ligne critique, monte graduellement sur la surface limite de

(¹) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 129.

droite à gauche jusqu'au moment où la concentration est telle, que le point de Gibbs et Konovalow ne se produise plus.

Par exemple, la ligne limite n° 4, correspondant à la concentration moyenne $X_4 = 0{,}6810$, ne donne pas de point de Gibbs, du moins dans les limites des observations. Le mélange pour lequel ce point cesse de se produire, dans les mêmes limites, a donc une composition comprise entre X_3 et X_4.

Sur la ligne limite n° 5, correspondant à la concentration $X_5 = 0{,}7927$, le point de Gibbs se reproduit, et on retrouve un nouveau point de passage, situé sur la ligne critique, et sur la ligne limite n° 6 correspondant à la concentration $X_6 = 0{,}89933$. Ce point est désigné par le nombre 6 sur le graphique des lignes limites (*fig.* 2, pl. II).

Il existe donc, pour le groupe chlorure de méthyle-gaz sulfureux, une deuxième ligne de Gibbs et Konovalow. Son premier point est situé vers la gauche sur une ligne limite dont la concentration est comprise entre X_4 et X_5. A l'inverse de la première ligne de Gibbs, cette dernière monte constamment sur la surface limite de gauche à droite, jusqu'au moment où elle atteint tangentiellement la ligne critique au deuxième point de passage, dont la position est indiquée ci-dessus.

La première de ces lignes de Gibbs est située en projection au-dessus de la courbe des tensions de vapeur saturée du chlorure de méthyle; la seconde est située au-dessous de la courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux. Pour la première ligne, les points de Gibbs et Konovalow sont produits grâce à une déformation continue qui atteint surtout la ligne de rosée; pour la seconde, par une déformation continue qui atteint surtout la ligne d'ébullition.

Pour chacune de ces lignes, la forme de la figure vérifie le théorème suivant démontré par M. Duhem (1) :

Théorème. — *Une ligne de Gibbs et Konovalow ne peut rejoindre une partie de la ligne critique dont la projection sur le plan* TOP *descend de gauche à droite.*

Enfin, M. Duhem (2) a démontré une propriété des lignes de Gibbs et Konovalow que nous avons énoncée au début de ce chapitre, mais

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 129.
(2) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. IV, p. 112.

que nous n'avons pas établie jusqu'à présent, à savoir : que *toute ligne de Gibbs et Konovalow fait partie du contour apparent sur le plan* TOP *de la surface limite.*

Il a, pour cela, démontré les propositions suivantes :

THÉORÈME I. — *Pour qu'un point qui n'appartient ni aux courbes des tensions de vapeur saturée des deux fluides, ni à la ligne critique, soit un point du contour apparent sur le plan* TOP *de la nappe d'ébullition, il faut qu'il soit la projection d'un point commun à la nappe d'ébullition et à la nappe de rosée.*

THÉORÈME II. — *Pour qu'un tel point soit un point du contour apparent de la nappe de rosée, il faut qu'il soit la projection d'un point commun à la nappe de rosée et à la nappe d'ébullition.*

THÉORÈME III. — *Une ligne commune aux deux nappes de rosée et d'ébullition, qui n'est ni la ligne critique, ni aucune des courbes des tensions de vapeur saturée des deux fluides, se projette sur le plan* TOP *suivant une ligne qui fait partie du contour apparent de chacune des deux nappes de rosée et d'ébullition.*

D'après ce qui a été dit plus haut touchant la ligne de Gibbs et Konovalow, cette dernière proposition devient immédiatement :

La projection sur le plan TOP *de toute ligne de Gibbs et Konovalow, fait partie du contour apparent, sur ce plan, de la surface limite.*

Nous avons vu qu'en tout point d'une ligne de Gibbs et Konovalow, la nappe de rosée et la nappe d'ébullition avaient un plan tangent commun. Il résulte de ce qui précède immédiatement, que ce plan tangent commun est *perpendiculaire* au plan TOP.

C'est là une propriété commune à la ligne de Gibbs et Konovalow et à la ligne critique.

Pour le groupe chlorure de méthyle et anhydride sulfureux, l'inspection du graphique des lignes limites fournit les résultats suivants :

1° *La température critique d'un mélange de concentration quelconque est toujours comprise entre les températures critiques des deux fluides composants;*

2° *La pression critique d'un mélange de concentration quelconque est toujours comprise entre les vressions critiques des deux fluides composants.*

La conséquence de ces deux résultats est que la projection de la

ligne critique ne présente *ni point d'abscisse minimum ou maximum, ni point d'ordonnée minimum ou maximum.*

Le groupe O, de la figure 2 planche II, représente les deux lignes de Gibbs et Konovalow, les courbes des tensions de vapeur saturée des deux fluides et la ligne critique. Cette dernière est issue du point critique du chlorure de méthyle et se rend par le chemin 1, 2, 3, ..., 7 jusqu'au point critique du gaz sulfureux. Les deux lignes extrêmes sont les lignes de Gibbs et Konovalow : l'une est issue du point 2, l'autre du point 6. Les deux courbes intérieures qui émanent de l'axe OP, sont les courbes des tensions de vapeur saturée des deux fluides.

La plus élevée, qui est relative au chlorure de méthyle, ne fait pas partie du contour apparent de la surface limite sur le plan TOP; la plus basse qui est relative au gaz sulfureux, fait partie de ce contour apparent, depuis son point de rencontre avec la ligne critique, jusqu'au point critique du gaz sulfureux.

La projection de la ligne critique fait partie du contour apparent depuis le premier point de passage désigné par le nombre 2, jusqu'au point critique du gaz sulfureux. L'arc de cette projection, compris entre le premier point de passage et le point critique du chlorure de méthyle, n'appartient pas à ce contour apparent.

Enfin, les projections des deux lignes de Gibbs et Konovalow font partie du contour apparent de la surface limite : la ligne supérieure, depuis son origine au point de passage n° 2, où elle se détache tangentiellement de la projection de la ligne critique; la ligne inférieure, depuis son origine au point de passage n° 6, où elle se détache tangentiellement de la projection de la même ligne.

Les diverses lignes limites se projettent toutes entre les projections des deux lignes de Gibbs et Konovalow, et la projection de la ligne critique, sauf la ligne limite n° 7, dont la partie supérieure de la projection est comprise entre la projection de la ligne critique et la projection de l'arête de la surface limite située dans le plan $X = 1$. La confusion qui en résulte, nous a interdit de présenter ces lignes limites en leur vrai place; elles sont transportées, parallèlement à elles-mêmes, et dans leur ordre, à droite de la figure O. Pour chacune d'elles, l'abscisse 120° est indiquée par le numéro qui lui correspond. Les petites divisions du quadrillé valent respectivement 5° et 5 atmosphères.

§ 3. — *Justification de la désignation pour le point indifférent de point de Gibbs et Konowalow. État indifférent à une température donnée. Premier théorème de Gibbs et Konowalow.*

Le nom de points indifférents que nous avons donné à ces points particuliers rencontrés dans l'étude du groupe chlorure de méthyle-gaz sulfureux se justifie par une constatation très simple : l'indifférence des états d'équilibre. Voyons maintenant pourquoi nous avons donné à ces mêmes points le nom de *points de Gibbs et Konowalow,* et aux lieux géométriques qu'ils décrivent sur la surface limite le nom de *lignes de Gibbs et Konowalow.* Nous trouverons ainsi l'occasion d'étendre les propriétés de ces points et de ces lignes et d'en préciser la nature.

Il a été dit, au chapitre V, que dans tout système bivariant, à une température et sous une pression données, les concentrations S et *s* des deux phases liquide et vapeur coexistantes sont déterminées. Mais cela ne signifie point que cette détermination soit *unique,* et qu'à une température et sous une pression données, il ne puisse exister qu'un *seul état d'équilibre* caractérisé par une *seule* valeur de S et une *seule* valeur de *s*.

Ce cas d'une détermination unique, le plus simple de tous, est celui qui est offert par les deux premiers groupes étudiés; une parallèle à OS menée par un point (TP) situé à l'intérieur du contour apparent de la surface limite (*fig, 1,* pl. II), rencontre cette surface en deux points, et en deux points *seulement,* l'un appartenant à la nappe de rosée, l'autre appartenant à la nappe d'ébullition. Les deux phases coexistantes qui peuvent se trouver en équilibre, en présence l'une de l'autre, ont toujours respectivement une seule concentration : S pour le liquide, *s* pour la vapeur, et cela, quelle que soit la concentration moyenne du mélange qui, à la température et sous la pression données, fournit les deux phases.

Il n'en est plus de même pour le troisième groupe; système bivariant comme les deux premiers, les compositions S et *s* des phases coexistantes en équilibre sont déterminées, mais cette détermination n'est plus *unique.*

Considérons une section de la surface limite relative au troisième

groupe, par un plan T = constante. Examinons ce qui se passe dans le voisinage de la ligne de Gibbs et Konovalow. Prenons dans le plan TOP un point sur la droite T = constante, ce point étant situé dans le voisinage de la projection de la ligne de Gibbs et Konovalow supérieure, et à l'intérieur du contour apparent de la surface limite (groupe O, *fig.* 2, pl. II).

Menons par ce point une parallèle à OS, cette parallèle rencontre la surface limite en quatre points : deux situés sur la nappe de rosée, deux situés sur la nappe d'ébullition. Si nous représentons la position de ces points sur le plan parallèle à POS, nous aurons quatre points situés sur une même ordonnée, correspondant à l'abscisse P. Ces quatre points se placent dans l'ordre suivant (*fig. 9*, p. 91) :

1° Un point de rencontre avec la surface d'ébullition, la concentration moyenne de la ligne d'ébullition passant par ce point étant S;

2° Un premier point de rencontre avec la surface de rosée, la concentration moyenne de la ligne de rosée passant par ce point étant *s*, *s* étant d'ailleurs supérieur à S;

3° Un deuxième point de rencontre avec la surface de rosée, la concentration moyenne de la ligne de rosée passant par ce point étant *s'*;

4° Un deuxième point de rencontre avec la surface d'ébullition, la concentration moyenne de la ligne d'ébullition, passant par ce point étant S'.

A la température T et sous la pression P, on peut avoir, pour les mélanges doubles de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux, deux systèmes de deux états d'équilibre distincts.

Premier système. — 1° Un état d'équilibre dans lequel la concentration de la phase liquide est S et la concentration de la vapeur *s*; 2° un état d'équilibre dans lequel la concentration de la phase liquide est S' et la concentration de la phase vapeur *s'*.

Deuxième système. — 1° Un état d'équilibre dans lequel la concentration de la phase liquide est S, et la concentration de la phase vapeur *s'*; 2° un état d'équilibre dans lequel la concentration de la phase liquide est S' et la concentration de la phase vapeur *s*.

Ces deux systèmes s'excluent évidemment l'un l'autre, un des deux seulement est acceptable, et l'expérience serait pratiquement impuissante à décider.

Heureusement, les considérations théoriques permettent de trancher

la question. M. Duhem [1] a, en effet, déduit de la discussion générale des conditions d'équilibre d'un mélange double, le théorème suivant :

THÉORÈME. — *Si les mélanges doubles que forment deux corps, peuvent, à une température donnée et sous une pression donnée, présenter deux états d'équilibre distincts, correspondant à des concentrations différentes des deux couches en présence, les deux couches qui constituent l'un de ces états, sont respectivement plus concentrées que les deux couches qui constituent l'autre.*

Ce théorème démontre que le deuxième système est inacceptable.

Les deux états d'équilibre seront donc tels qu'à la concentration S de la phase liquide correspondra la concentration s de la phase vapeur, et à la concentration S' du liquide, la concentration s' de la vapeur.

Il est intéressant de remarquer que, pour le premier état d'équilibre, la concentration du liquide est *inférieure* à celle de la vapeur; dans le deuxième état, la concentration du liquide est *supérieure* à celle de la vapeur. C'est ce deuxième cas que nous avons rencontré dans l'étude des deux premiers groupes, et qui caractérise la nature de leurs états d'équilibre.

Il existe, d'ailleurs, une infinité de mélanges de concentrations moyennes différentes comprises entre deux limites X_α et X_β susceptibles de présenter le premier état d'équilibre, et une infinité de mélanges de concentrations moyennes comprises entre deux nouvelles limites $X_{\alpha'}$ et $X_{\beta'}$ susceptibles de présenter le second état d'équilibre.

Le théorème précédent qui a fixé la nature des états d'équilibre, fournit cette conséquence :

Si on se donne les masses totales $\mathfrak{M}_1$ et $\mathfrak{M}_2$ de chacun des corps composants, on connaîtra sans ambiguïté celui des deux états d'équilibre sous lequel le système se présentera, à la température donnée et sous la pression donnée.

On a, en effet, en conservant les notations précédemment employées, les identités suivantes :

$$(1)\qquad \left\{\begin{array}{l} M_1 + m_1 = \mathfrak{M}_1 \\ M_2 + m_2 = \mathfrak{M}_2 \\ M_1 S - M_2(1 - S) = 0 \\ m_1 s - m_2(1 - s) = 0. \end{array}\right.$$

[1] Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. I, p. 12.

Ces quatre relations permettront de déterminer m_1, m_2, M_1, M_2, en fonction de $\mathfrak{M}_1$, $\mathfrak{M}_2$, S, et s. $\mathfrak{M}_1$ et $\mathfrak{M}_2$ sont données par hypothèse : quant à S et s, leurs valeurs seront déterminées par le graphique des lignes limites comme on l'a vu au chapitre V. On aura ici deux systèmes de ces valeurs de S et s; on sait comment il faut associer les valeurs de S et s en vertu du théorème énoncé (p. 90) : le système de ces valeurs qu'il faudra rejeter se reconnaîtra à ce que le système des relations (1) donnera soit pour M_1 et M_2, soit pour m_1 et m_2 des valeurs négatives qui sont évidemment inacceptables.

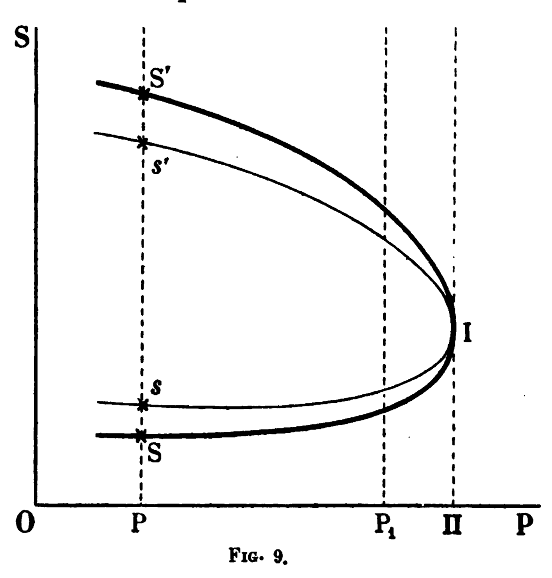


FIG. 9.

M. Duhem (1) a en outre démontré que chacun des deux états d'équilibre distincts correspondant à des concentrations différentes des deux phases en présence, et qui peuvent se présenter à une même température et sous une même pression, est un état d'*équilibre stable*.

Si nous considérons sur la même droite T = constante un point M_1 correspondant à une valeur P_1 supérieure à P, les mêmes phénomènes se reproduisent, la parallèle à OS menée par le point M_1 coupe toujours la surface limite en quatre points, mais les deux points S_1 et s_1 s'élèvent en même temps que leur distance diminue, les points S'_1 et s'_1 s'abaissent, et leur distance diminue aussi.

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. I, p. 30.

Les points Ss $S's'$ décrivent donc des courbes, qui ne sont autres que les sections de la surface limite par le plan T = constante, et qui viennent se raccorder respectivement en un point I d'une certaine ordonnée menée à l'abcisse Π.

Au point I, les sections de la nappe de rosée et de la nappe d'ébullition ont même tangente parallèle à OS. Ce point I n'est autre que le point indifférent, ou point de Gibbs et Konovalow.

Il est facile, maintenant, de déterminer les conditions physiques qui caractérisent ce point I; on voit, en effet, qu'à partir d'une certaine valeur P de la pression, à mesure qu'on s'approche de la pression Π, les concentrations Ss, $S's'$ tendent à devenir égales entre elles. A la température T et sous la pression Π, le mélange donne une phase liquide et une phase vapeur de même concentration X. Cette concentration X est la concentration moyenne de la ligne limite qui fournit le point de Gibbs et Konovalow considéré. Ces résultats constituent la vérification expérimentale du théorème de thermodynamique invoqué au paragraphe premier de ce chapitre, au sujet de la définition du point indifférent (p. 82).

A la température T, tant que la pression est inférieure à Π, il existe une infinité de mélanges de concentrations moyennes différentes, susceptibles de présenter deux phases coexistantes de concentrations S et s; il existe une deuxième infinité de mélanges susceptibles de présenter deux phases coexistantes de concentrations S' et s'. Au-dessus de la pression Π, pour laquelle les concentrations S s, S' s' deviennent identiques, la séparation en deux phases distinctes est impossible pour un mélange quelconque. Tous, dans le cas considéré, sont à l'état homogène liquide.

La pression Π est donc une pression maximum, parmi toutes celles qui, à la température T, permettent la séparation d'un mélange quelconque en deux phases.

Cettte proposition a été énoncée pour la première fois par J. Willard Gibbs [1] sous la forme suivante :

Théorème. — *Si à une température déterminée* T, *il existe une pression* Π, *sous laquelle les deux phases d'un mélange double aient la même concentration, cette pression* Π *est un maximum ou un minimum parmi*

[1] J. W. Gibbs, *On the Equilibrium of heterogeneous substances* (*Transactions of Academy of Connecticut*, t. III, p. 155; 1875). — *Thermodynamische Studien*, p. 117.

toutes celles qui à la température T, *permettent la separation d'un mélange quelconque des deux substances en deux phases.*

Ce théorème a été ensuite retrouvé par D. Konovalow (1).

En considérant la ligne de Gibbs et Konowalow, dont la projection est située au-dessus de la courbe des tensions de vapeur saturée du chlorure de méthyle, nous avons rencontré le cas où la pression Π est un maximum.

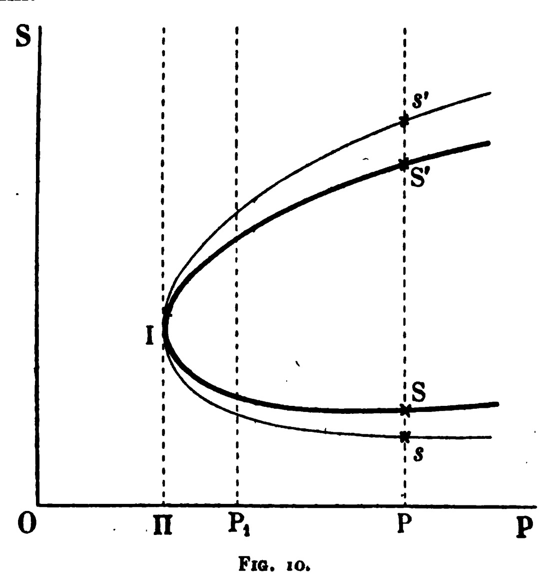


Fig. 10.

Considérons maintenant la deuxième ligne de Gibbs et Konovalow, dont la projection est située au-dessous de la courbe des tensions de vapeur saturée du gaz sulfureux. Prenons un point M à la température T, situé à l'intérieur du contour apparent de la surface limite, et dans le voisinage de la projection de la ligne de Gibbs ; menons par ce pointune parallèle à O S, cette parallèle rencontre la surface limite en quatre points disposés successivement dans l'ordre suivant : *(fig. 10,* p. 93).

1° Un premier point *s* sur la nappe de rosée ;

2° Un premier point S sur la nappe d'ébullition ;

3° Un deuxième point S' sur la nappe d'ébullition ;

4° Un deuxième point *s'* sur la nappe de rosée.

(1) D. Konovalow, *Wiedemann's Annalen*, t. IV, p. 48 ; 1881.

Comme précédemment, la théorie montre que les deux états d'équilibre possibles sont les suivants :

1° Un liquide de concentration S, en présence d'une vapeur de concentration *s*;

2° Un liquide de concentration S′ en présence d'une vapeur de concentration *s*′.

Dans ce deuxième cas, pour le premier état d'équilibre, le liquide aura une concentration supérieure à celle de la vapeur; c'est ce qui se présente dans les deux premiers groupes étudiés.

Pour le deuxième état d'équilibre, le liquide a une concentration inférieure à celle de la vapeur.

Si le point M se rapproche de la projection de la ligne de Gibbs et Konovalow, c'est-à-dire si la pression diminue, les points *s* S S′ *s*′ décrivent chacun une courbe; ces courbes se raccordent respectivement en un point I situé sur la deuxième ligne de Gibbs et Konovalow, et ont en ce point une même tangente parallèle à OS menée à l'abscisse Π (*fig. 10*, p. 93).

A mesure que la pression diminue, les concentrations qui assurent un même état d'équilibre tendent à devenir identiques entre elles, et identiques aussi aux concentrations qui assurent le deuxième état d'équilibre. Cette condition est réalisée au point I, qui est le point indifférent ou point de Gibbs et Konovalow.

Si à la température T, la pression devient inférieure à Π, aucun mélange de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux ne peut présenter les deux phases coexistantes liquide et vapeur. Tous ces mélanges sont à l'état homogène vapeur.

Donc, à la température T, la pression Π pour laquelle les deux phases d'un mélange double ont la même concentration, est la pression minimum parmi toutes celles qui, à la température T, permettent la séparation d'un mélange quelconque en deux phases, c'est le deuxième aspect du théorème de Gibbs et Konovalow.

La forme de la surface limite du groupe chlorure de méthyle-gaz sulfureux vient de montrer que, suivant la propriété de la pression Π d'être un maximum ou un minimum, les courbes *s*I, *s*′I, SI, S′I, sont disposées d'une façon différente.

Ce résultat est entièrement conforme aux conséquences de l'analyse.

M. Duhem (1) a démontré les deux propositions suivantes :

(1) Duhem, *Traité élémentaire de Mécanique chimique*, t. IV, chap. I, p. 17 et 19.

THÉORÈME. — *Dans le cas où la pression Π est un maximum, la ligne* SI *est située tout entière au-dessous de la ligne* sI, *et la ligne* S'I *tout entière au-dessus de la ligne* s'I (*fig. 9*, p. 91).

THÉORÈME. — *Dans le cas où la pression Π est un minimum, la ligne* SI *est située tout entière au-dessus de la ligne* sI, *et la ligne* S'I *tout entière au-dessous de la ligne* s'I (*fig. 10*, p. 93).

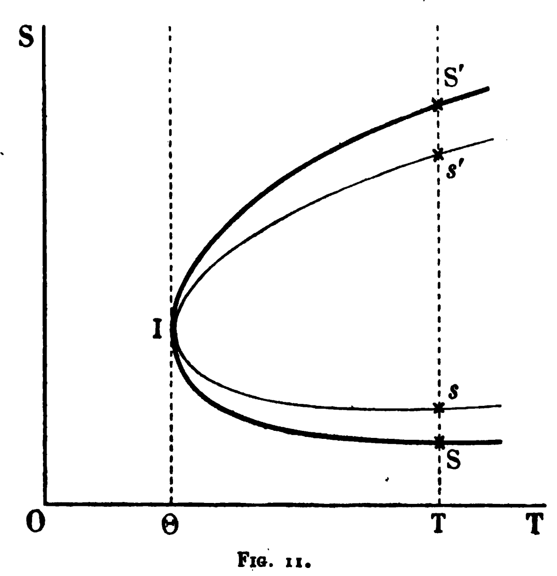


FIG. 11.

§ 4. — *État indifférent sous une pression donnée. Deuxième théorème de Gibbs et Konovalow.*

Examinons, maintenant, les propriétés du point indifférent sous une pression donnée. Pour cela, traçons une droite P = constante qui coupe les projections des deux lignes de Gibbs et Konovalow.

Sans entrer dans les mêmes détails que précédemment, on voit que dans le voisinage de la première ligne de Gibbs et Konovalow, la section de la surface limite a la forme indiquée par la figure 11.

Pour une valeur de T supérieure à Θ, on obtient quatre points S*s* *s'* S'. Ces points se disposent évidemment comme dans le premier cas examiné tout à l'heure, puisque la disposition de ces points dépend de la disposition de la surface de rosée et de la surface d'ébullition, le long

de la première ligne de Gibbs. La théorie établit encore que les deux états d'équilibre susceptibles de se présenter, sont ceux qui correspondent d'une part aux concentrations S et *s*, de l'autre aux concentrations S' et *s'*.

Au point indifférent I d'abscisse Θ, les concentrations S*s* S' *s'* deviennent toutes identiques, les deux phases du mélange ont même concentration, et ce dernier se comporte comme un fluide unique.

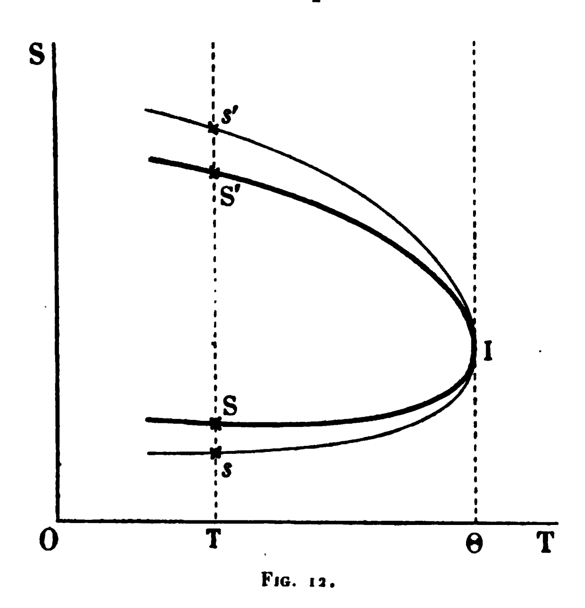


Fig. 12.

Si la température descend au-dessous de Θ, les deux phases ne peuvent plus se présenter. Tous les mélanges sont à l'état homogène liquide. Cette propriété fait l'objet d'un deuxième théorème dû aussi à *Gibbs et Konovalow*.

Théorème. — *Si, sous une pression donnée, la température* Θ *rend égales entre elles les concentrations des deux phases qui constituent un mélange double, cette température* Θ *est un minimum ou un maximum parmi toutes celles qui, sous la pression donnée, permettent la séparation d'un mélange quelconque en deux phases.*

Le cas rencontré au point où le plan mené par la droite T = constante coupe la première ligne de Gibbs et Konovalow, correspond à une valeur minimum de Θ. Le point où ce plan coupe la deuxième

ligne de Gibbs et Konovalow, correspond à une valeur maximum de Θ.

Les sections de la surface limite se disposent en effet comme l'indique la figure 12.

M. Duhem a également établi ces deux propositions :

Si la température Θ est un minimum, la courbe SIS' comprend à son intérieur la courbe *sIs'* (*fig. 11*, p. 95).

Si la température Θ est un maximum, la courbe *sIs'* comprend à son intérieur la courbe SIS' (*fig. 12*, p. 96).

Dans ce dernier cas, au-dessus de la température Θ et sous la pression P, tous les mélanges de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux sont à l'état homogène vapeur.

Les considérations qui précèdent sur les propriétés du point I, relativement à la pression et à la température, justifient les désignations de points et lignes de Gibbs et Konovalow.

D'après les notations employées, tout point d'une ligne de Gibbs et Konovalow a des coordonnées représentées par les symboles Π et Θ. On peut énoncer la remarque suivante :

Si en un point d'une ligne de Gibbs et Konovalow, Π est un maximum, Θ est un minimum ; inversement, si Π est un minimum, Θ est un maximum.

Ces propriétés inverses de la pression et de la température, de présenter simultanément un maximum pour l'une, et un minimum pour l'autre ont été établies théoriquement par M. Duhem (1) dans l'étude des phénomènes de distillation, et dans le cas où la vapeur qui passe à la distillation, a la même concentration que le liquide qui distille. La condensation d'un mélange double, ou la distillation d'un même mélange, constituent d'ailleurs deux questions manifestement identiques au point de vue théorique.

§ 5. *Les isothermes d'un mélange présentant un point de Gibbs et Konovalow.*

Nous avons représenté (*fig. 1*, pl. III) la forme générale des isothermes des deux premiers groupes :

Gaz carbonique-gaz sulfureux.

Gaz carbonique-chlorure méthyle.

(1) Duhem, *Traité de mécanique chimique*, t. IV, chap. II, p. 55 et suivantes.

Il n'est pas sans intérêt d'indiquer la forme des isothermes du troisième groupe, chlorure de méthyle-gaz sulfureux, dans le cas particulier où la ligne limite présente un point de Gibbs et Konovalow.

Considérons donc la ligne limite n° 3 correspondant à la concentration moyenne

$$X_3 = 0{,}56150.$$

Prenons une isotherme correspondant à la température de 110°, inférieure à la température critique (*fig.* 2, pl. III). Les deux parties de l'isotherme qui correspondent aux états homogènes vapeur et liquide, ont une forme qui ne diffère pas sensiblement de la forme générale toujours rencontrée jusqu'ici, soit pour les fluides uniques, soit pour les mélanges.

Tout l'intérêt se porte sur la forme de l'isotherme pratique. Cette dernière s'élève toujours très peu, depuis le point de rosée jusqu'au point d'ébullition. A la température de 110°, elle présente un long segment presque rectiligne, s'élevant très peu de droite à gauche; l'isotherme pratique possède un point d'inflexion dont la tangente a la direction du segment rectiligne.

A la température de 123°,8, l'isotherme pratique est presque entièrement rectiligne, elle n'offre plus que deux petits arcs de courbe: l'un dans le voisinage du point de rosée, l'autre dans le voisinage du point d'ébullition; la tangente d'inflexion monte très légèrement de droite à gauche.

A 132°, c'est-à-dire à la température pour laquelle se produit le point de Gibbs et Konovalow, l'isotherme pratique est rectiligne dans toute son étendue, et, de plus, parallèle à l'axe OV. La pression demeure constante depuis le point de rosée jusqu'au point d'ébullition. Le mélange se comporte comme un fluide unique. Cela tient, comme il a été dit, à ce que les deux phases liquide et vapeur qui coexistent à cette température, ont une même concentration $S = s$, égale à la concentration moyenne X_3 du mélange considéré.

Au-dessus de la température de 132°, l'inflexion se reproduit sur l'isotherme pratique, mais le coefficient angulaire de la tangente d'inflexion change de signe: cette tangente descend légèrement de droite à gauche.

L'isotherme critique a une forme analogue à l'isotherme critique

des fluides uniques; au point critique, cette isotherme ne présente pas de point anguleux.

Nous avons également représenté une isotherme d'états homogènes gazeux. Cette isotherme ne rencontre plus la courbe de liquéfaction; comme pour les fluides uniques, elle conserve une inflexion qui doit disparaître à des températures suffisamment éloignés de la température critique.

Tant que cette isotherme conserve l'inflexion, la tangente au point d'inflexion monte de nouveau de droite à gauche; il s'est donc produit un nouveau changement de signe. Si l'on admet, ce qui paraît assez naturel, que ce changement de signe se produit sur l'isotherme critique, cette dernière aura une tangente d'inflexion parallèle à OV, comme pour les fluides uniques; mais le point d'inflexion n'est plus ici le point critique

En outre, on pourra énoncer le résultat suivant dans les mélanges de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux : le coefficient angulaire de la tangente d'inflexion de l'isotherme pratique change une première fois de signe sur l'isotherme relative au point de Gibbs et Konovalow. Ce coefficient angulaire y passe du négatif au positif. Il change une seconde fois de signe sur l'isotherme critique en passant du positif au négatif.

Un mélange quelconque de chlorure de méthyle et de gaz sulfureux se comporte toujours, à peu de chose près, comme un fluide unique.

La condensation rétrograde n'a pu être observée dans ce troisième groupe. Le graphique des lignes limites et la forme de ces lignes montrent, en effet, que la petitesse de l'aire où ce phénomène se produit rend impossible toute observation. Dans le cours des déterminations isothermiques, ce phénomène a été pourtant aperçu, mais une seule fois, pendant la construction de la ligne limite n° 5, à la température de 152°,8.

On a pu voir, dans le cours de ce travail, combien la théorie a été pour nous, à chaque instant, un guide précieux; il faut ajouter, que sans le secours de cette théorie, les phénomènes présentés par ce troisième groupe eussent été inextricables.

CHAPITRE VIII

La Méthode expérimentale.

§ 1. — *Les gaz composants, leur pureté.*

Les résultats généraux sur la liquéfaction des mélanges gazeux étant maintenant énoncés, il nous reste à indiquer les procédés employés pour les obtenir, le degré d'approximation des mesures directes, telles que températures, pressions, volumes, et l'influence de ces approximations sur les valeurs numériques des diverses grandeurs que nous avons rencontrées.

Les trois composants de nos mélanges sont : le gaz carbonique, le gaz sulfureux, et le chlorure de méthyle. Nous les avons pris sous la forme de gaz liquéfiés, et dans l'état où les livre le commerce. Au point de vue de leur pureté, l'expérience nous a montré que la distillation de ces gaz était superflue. Comme ils ne sont ni difficiles à se procurer, ni d'un prix élevé, nous nous sommes contenté d'en perdre au début des opérations une quantité suffisante pour obtenir la pureté de la masse liquide restant dans les bouteilles. Cette opération constitue d'ailleurs une véritable distillation, et l'expérience prouve qu'il n'est pas nécessaire de perdre beaucoup de gaz.

A mesure que le gaz s'échappait des bouteilles, il était recueilli sur le mercure dans des éprouvettes de 25 centimètres cubes, et absorbé ensuite, dans le cas du gaz carbonique et du gaz sulfureux, par une dissolution de potasse. Sans prendre aucune précaution spéciale, nous avons toujours pu absorber le volume total, à l'exception d'une petite bulle dont le volume n'a jamais atteint 4 millimètres cubes, et a été souvent bien inférieur. L'anhydride sulfureux liquéfié, livré en bonbonnes métalliques, par la Société centrale de produits chimiques, est

surtout très pur; il nous est souvent arrivé, avec ce gaz, de ne pouvoir constater, après l'avoir absorbé, la présence du moindre résidu.

Le chlorure de méthyle, quand il est pur, est absorbé presque instantanément par l'alcool à 95°. Une faible impureté diminue notablement la vitesse d'absorption, et il est facile de reconnaître si le gaz est pur. Comme pour les gaz précédents, quand on en a perdu une certaine quantité, celui que l'on recueille est d'une pureté très grande, et la bulle constituant le résidu est du même ordre de grandeur que dans les cas précédents.

§ 2. — *L'Appareil de préparation des mélanges.*

La certitude d'avoir affaire à des gaz purs étant acquise, il fallait trouver un moyen de réaliser rapidement des mélanges de concentrations quelconques.

L'appareil destiné à cet objet se compose d'un flacon ordinaire en verre, de deux litres de capacité, bouché à l'émeri, au moyen d'un bouchon de forme spéciale, rodé sur une très grande surface, et capable de tenir le vide (voir planche).

Ce bouchon a la forme indiquée sur la figure : le tube ABC amène l'un des deux gaz, le gaz carbonique par exemple; le tube DE, le gaz sulfureux. Le tube FG permet de puiser le mélange à l'intérieur du flacon, ou d'y faire le vide.

L'extrémité I du bouchon communique au moyen d'un tube de plomb avec un manomètre de Regnault JKLM, dont l'extrémité inférieure K de la branche JK est munie du robinet à trois voies.

L'extrémité A du tube ABC communique, par l'intermédiaire d'un tube en Y, ONP, soit avec le système d'appareils dessiccateurs du gaz carbonique par la branche NP, soit par la branche NO, avec un système d'appareils dessiccateurs puisant l'air dans l'atmosphère.

L'extrémité E du tube DE communique avec les appareils dessiccateurs du gaz sulfureux.

La figure montre suffisamment comment, à l'aide des deux tubes ST et UV, on peut faire le vide dans le flacon ou dans le tube de Cailletet, par le moyen de deux trompes, l'une à eau, l'autre à mercure.

Les Joints. — L'appareil est entièrement construit en verre et en plomb ; ses diverses parties sont reliées entre elles par de petits tubes de plomb que nous avons étirés nous-même à la filière en partant de tubes de plomb utilisés dans les canalisations de gaz. Le raccord d'un tube de plomb à un tube de verre est toujours fait, quelle que soit la grosseur de ce dernier, par un procédé qui nous a été indiqué par M. Goguel, maître de conférences à la Faculté des sciences, et qui nous a rendu les plus grands services. Voici en quoi il consiste :

Fig. 13.

On prend un tube de plomb de diamètre intérieur plus grand que le diamètre extérieur du tube de verre, et d'une longueur de 4 centimètres environ (*fig. 13*). On emboutit une de ses extrémités, que l'on perce d'un orifice circulaire de diamètre égal au diamètre extérieur du petit tube de plomb. On introduit ce dernier par l'orifice. Son extrémité doit dépasser notablement l'extrémité ouverte de la capsule. On soude le tube à la capsule.

On remplit aux trois quarts environ la capsule de mastic Golaz, et on chauffe en même temps la capsule et le tube de verre que l'on veut mastiquer. Quand la température voulue est atteinte, on introduit le tube de verre dans la capsule, en lui imprimant de légers mouvements d'aller et de retour ; le mastic liquide remplit la capsule et s'élève entre le tube de verre et le petit tube de plomb à une certaine hauteur ; on chauffe légèrement pour rendre le mastic bien homogène, et on laisse refroidir.

Ces joints sont absolument étanches, et, ce qui est précieux, immuables. Ils ont servi pendant plusieurs années sans présenter la moindre altération. Un autre de leurs avantages très appréciable, c'est grâce à la souplesse des tubes de plomb, la possiblité de déplacer, l'une par rapport à l'autre, deux parties de l'appareil.

Systèmes desséchants. — Les systèmes desséchants comprennent un laveur à acide sulfurique et deux tubes de 1 mètre de longueur et de 3 centimètres de diamètre, remplis de petites perles de porcelaine vernissée, en forme de tore, et saupoudrées d'anhydride phosphorique. Systématiquement, nous avons éliminé des appareils de dessiccation

tous les corps poreux, tels que chlorure de calcium, ponce sulfurique, etc...

Une condition essentielle à remplir dans l'étude de la liquéfaction des mélanges gazeux, c'est d'avoir des gaz bien secs. Il faut donc que le flacon où se font les mélanges soit lui-même bien desséché. C'est pour cela que nous avons introduit dans l'anatomie de l'appareil un système de dessiccation pour l'air. Le dessin montre comment, au moyen de la trompe à eau, on peut faire passer un courant d'air sec dans le flacon. Cette opération a été réalisée journellement, du matin au soir, pendant plus d'un mois. Durant cette opération, le flacon était entouré d'une enveloppe de feutre chaud d'un centimètre d'épaisseur. Le flacon une fois bien desséché, on ferme définitivement le robinet O, et on n'y touche plus.

§ 3. — *L'appareil de compression et d'étude.*

A cet appareil de préparation des mélanges est joint l'appareil de compression et d'étude, dont nous allons, d'abord, indiquer les divers organes.

La Pompe de compression. — La pompe de compression est un appareil ordinaire de Cailletet, construit par Ducretet. Sur le trajet de la pompe est placé un robinet à haute pression de Ducretet, permettant d'isoler la pompe du tube à compression et du manomètre, et d'éviter ainsi les fuites qui pourraient se produire pendant les lectures. Le liquide servant à refouler le mercure dans les blocs laboratoires de Cailletet était un mélange de trois quarts de glycérine et d'un quart d'eau distillée. Ce mélange liquide est très favorable à la production de compressions et de détentes lentes, qui sont justement celles que nous avions à observer. Il a, en outre, l'avantage de ne rien encrasser, de lubréfier constamment la conduite, et d'assurer le fonctionnement régulier des soupapes. Pendant toute la durée de nos recherches, ce liquide n'a jamais été changé; les pistons en cuir de la pompe Cailletet n'ont subi aucune altération, et l'appareil n'a pas été démonté.

Tubes de Cailletet. — Les mélanges gazeux étaient enfermés dans deux tubes de Cailletet, construits par M. Hémot, qui avaient les dimensions suivantes :

L'un d'eux avait un volume total de 54^{cc},3; le tube proprement dit avait une longueur de 65 centimètres et portait des divisions distantes de 5 millimètres; le volume d'une de ces divisions était 0^{cc},04295, l'autre avait un volume total de 53 centimètres cubes, la longueur du tube proprement dit était toujours de 65 centimètres, le volume d'une division 0,03531.

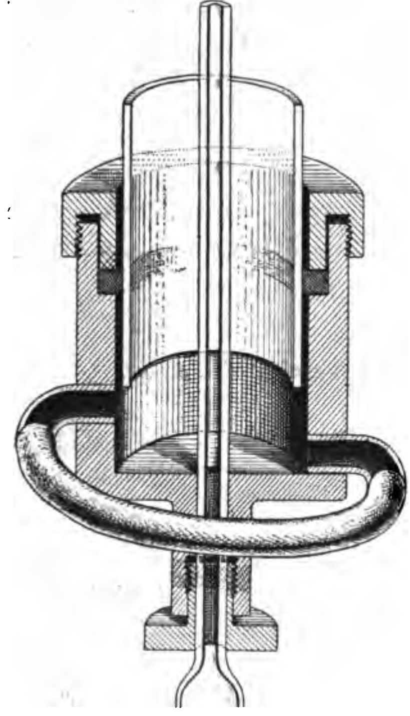


Fig. 14.

Pour chacun d'eux, la panse avait le volume maximum qu'on peut lui imposer avec un bloc ordinaire de l'appareil Cailletet.

Ces tubes étaient scellés dans leur douille de cuivre au moyen d'un mastic au minium. Ce mastic adhère très bien au verre et au métal à froid; il sèche lentement et devient très dur. Avant qu'il ne fût devenu complètement sec et dur, on mettait le tube en place dans le bloc Cailletet, et on opérait une compression jusqu'à 50 atmosphères environ. Sous l'effort d'une telle compression, le mastic encore mou, pénètre dans la partie tubulée de la douille de cuivre; en maintenant la pression pendant plusieurs heures, on obtient une fermeture parfaite. Jamais nous n'avons éprouvé le moindre inconvénient de ce côté, même aux températures les plus élevées.

Les tubes à expériences sont enfermés dans un manchon en verre adapté à une douille de cuivre pouvant se visser sur la douille de cuivre du tube Cailletet (*fig. 14*). Cette douille du manchon est constituée par deux cylindres de cuivre de même diamètre extérieur, mais de diamètres intérieurs différents. Le cylindre inférieur a un diamètre plus petit que celui du cylindre supérieur. Sur la saillie produite par l'inégalité des diamètres repose une épaisse lame annulaire de caoutchouc dans laquelle s'engage le manchon; le cylindre supérieur porte extérieurement un pas de vis, et au moyen d'un écrou convenablement

disposé, on comprime cette lame de caoutchouc, qui, s'appliquant uniformément contre la paroi extérieure du manchon, assure à volonté une fermeture étanche; de plus, condition essentielle à réaliser, si l'on veut éviter les ruptures par changements de température, le manchon n'est jamais en contact avec une pièce métallique quelconque.

Le manchon, en verre, a une hauteur de 80 centimètres, un diamètre intérieur de 7 centimètres, et une épaisseur de paroi de 2 millimètres environ. Il est recouvert dans toute sa hauteur par une enveloppe de feutre blanc de 1 centimètre d'épaisseur; on a ménagé dans cette enveloppe deux fenêtres longitudinales diamétralement opposées, permettant de faire les lectures. Ces fenêtres ont une largeur de 1 centimètre environ.

Les Bains a température constante. — Les bains à température constante sont liquides; ils sont constitués par de l'eau pour les températures inférieures à 100°, et par de l'huile de vaseline pure pour les températures supérieures. Ce dernier liquide présente l'inconvénient d'être mauvais conducteur de la chaleur, et de nécessiter une agitation énergique et continue. Cette agitation est produite par un courant d'air venant d'un grand gazomètre. Cet air est desséché dans l'intervalle, et arrive au fond du manchon au moyen d'un tube de verre recourbé circulairement, dans un plan horizontal, à sa partie inférieure; les bulles d'air s'élèvent ainsi en tournoyant dans la masse liquide, et la brassent complètement. Il y a d'ailleurs un agitateur auxiliaire, l'électro-aimant, décrit un peu plus loin, et chargé de faire mouvoir l'index dans le tube de Cailletet. Cet électro-aimant doit être constamment manipulé.

Les avantages de l'huile de vaseline sont : de rester incolore et transparente jusqu'à 160°, température la plus élevée qui ait été atteinte dans nos expériences, et de demeurer liquide aux températures ordinaires. Cette dernière propriété permet de laisser refroidir l'appareil lentement, et d'éviter la rupture du manchon.

Le Thermo-Siphon. — Le chauffage du bain s'effectue latéralement, au moyen d'un gros thermo-siphon analogue à celui de l'appareil de Malligand. Il faut éviter de chauffer ce thermo-siphon en un seul point, car, pour obtenir dans le manchon des températures élevées, il faudrait amener le point de chauffe à une température telle, que l'huile de vaseline serait décomposée. Cet inconvénient est évité en chauffant la

moitié de la branche du thermo-siphon qui aboutit au point de soudure le plus élevé. Cette région est entourée d'un tube de clinquant bourré d'amiante et chauffée dans toute sa longueur au moyen d'une rampe à gaz. Enfin la douille de cuivre qui porte le manchon est elle-même entourée de clinquant bourré d'amiante.

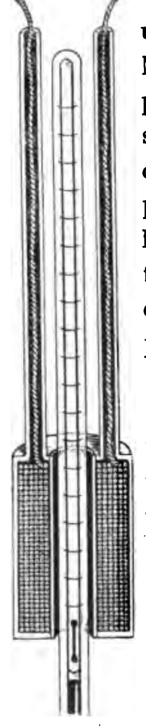


Fig. 15.

Le Robinet a pointeau. — Le débit de gaz est réglé par un robinet à pointeau intercalé en un point de la conduite. Moyennant ces diverses précautions, nous avons toujours pu obtenir une température ne présentant pas de variation supérieure à deux ou trois dixièmes de degré pendant la construction d'une isotherme. Quand on n'observe pas de plus grandes variations sur le thermomètre, on peut légitimement admettre que la température à l'intérieur du tube à expériences est constante. La température du bain était déterminée par des thermomètres à mercure construits par M. Hémot et gradués en cinquièmes de degré.

L'Électro-Aimant. — L'électro-aimant chargé d'entraîner le petit agitateur de M. Kuenen est constitué par un tube de fer doux de 5 centimètres de longueur, de 14 millimètres de diamètre intérieur et de 2 millimètres d'épaisseur *(fig. 15)*. Aux deux extrémités du tube de fer sont soudées deux rondelles annulaires de cuivre. On a enroulé sur ce tube de fer six couches de fil de cuivre de *un* millimètre de diamètre environ; chaque couche se compose d'une trentaine de spires et est isolée de la suivante par une couche de vernis. Tout l'appareil est enfermé dans un tube de cuivre soudé aux rondelles.

Les fils chargés d'amener le courant sortent par deux orifices ménagés dans la rondelle supérieure. Tout autour de chacun de ces orifices, est soudé un petit tube de cuivre renfermant le fil et rempli de vernis isolant; à la sortie du tube de cuivre, le fil est protégé par une enveloppe de caoutchouc, également remplie de vernis isolant. On a pris ainsi toutes les précautions pour éviter les courts circuits.

Les tubes de cuivre soudés à la rondelle supérieure ont un mètre de longueur; ils sont réunis à leur extrémité supérieure par une petite traverse qui les maintient parallèles, et à laquelle on attache le cordon

qui sert à mouvoir l'électro-aimant. Étant donnée la longueur des tubes, cette traverse demeure toujours en dehors du manchon.

Le petit agitateur enfermé dans nos tubes à compression ne fonctionnait bien qu'avec un courant de trois ampères. Il était constitué par un petit fil de fer doux emprisonné dans une gaine d'émail terminée à ses deux extrémités par deux petites boules. L'agitateur avait une longueur un peu supérieure à un centimètre, c'est-à-dire environ moitié de la longueur de l'agitateur de M. Kuenen. On verra plus loin pourquoi cette modification est nécessaire.

Le volume total de cet agitateur était de 3 millimètres cubes; ce volume a été déterminé par le constructeur, M. Hémot, avant l'introduction de l'agitateur dans le tube à compression.

§ 4. — *Le Manomètre.*

Le Manomètre. — Le tube manométrique est un tube de Cailletet, construit par M. Hémot, et analogue aux précédents; le tube proprement dit est simplement plus long et mesure 80 centimètres au lieu de 65, le volume total du manomètre est $54^{cc},9$; le volume d'une division du tube proprement dit d'une longueur de un centimètre est: $0^{cc},03375$. Le manomètre a été rempli d'hydrogène pur et sec.

Les conditions initiales du gaz contenu dans ce manomètre étaient les suivantes :

$$V = 54^{cc},6248 \qquad H = 747,91 \qquad t = 10^{o},8.$$

La graduation du manomètre a été effectuée au moyen de la loi de compressibilité de l'hydrogène déterminée par M. Amagat (1).

M. Amagat construit la courbe de compressibilité en prenant pour abscisses les valeurs de la pression exprimée en mètres de mercure, et pour ordonnées les produits PV.

Pour l'hydrogène, à la température de $17^{o},7$ la courbe de compressibilité est une ligne droite. La pression initiale de M. Amagat est déjà

(1) Amagat, *Sur la Compressibilité des gaz sous de fortes pressions. — Annales de chimie et de physique*, 5e série, t. XXII, p. 370.

élevée (une quarantaine de mètres de mercure); mais il a établi que la droite pouvait être prolongée jusqu'à des valeurs ordinaires de la pression.

Nous avons alors calculé le volume de l'hydrogène enfermé dans notre manomètre à la température de 17°,7 et sous la pression de 760 millimètres de mercure à zéro; nous avons admis pour faire ce calcul la formule

$$\frac{PV}{1 + \alpha t} = \text{constante.}$$

En prenant pour unité de pression l'atmosphère, la valeur numérique du volume calculé représentait la valeur du produit PV pour la valeur de la pression $P = 1$. Nous avons donc pris deux axes de coordonnées rectangulaires et porté pour une valeur de l'abscisse égale à 1 une ordonnée égale à V, V étant le volume de l'hydrogène à 17°,7 et sous la pression de 760 millimètres. Par le point ainsi obtenu, nous avons mené une parallèle à la droite représentant la compressibilité de l'hydrogène. Cette parallèle nous donnera les valeurs du produit PV, pour le manomètre, en fonction de P exprimé en atmosphères.

Au moyen de cette droite, nous calculons les valeurs de V correspondant à des valeurs simples de la pression, telles que 10, 20, 30, 40 atmosphères, et nous construisons une courbe dont les coordonnées courantes sont P et V. Cette courbe étant obtenue, nous calculons les valeurs de V correspondant aux divisions du tube manométrique, telles que 10, 20, 30, 40, etc.; nous repérons les points correspondants sur la courbe, et nous reportons ces points sur un nouveau graphique dont les abscisses représentent les divisions du tube manométrique et les ordonnées les pressions en atmosphères. Dans ces conditions, la lecture d'une division quelconque du tube manométrique donnera immédiatement la pression.

Le tube manométrique est entouré d'un manchon contenant de l'eau qu'il est facile de maintenir à une température voisine de 17°,7 pendant la construction d'une isotherme.

§ 5. — *Réalisation d'un mélange de concentration donnée.*

L'appareil nous étant maintenant connu, voyons comment on peut réaliser un mélange de concentration quelconque, par exemple un

mélange de gaz carbonique et de gaz sulfureux. Le gaz carbonique sera amené par le tube ABC, le gaz sulfureux par le tube ED.

Supposons que le flacon soit encore plein du mélange de gaz carbonique et de gaz sulfureux étudié précédemment. On fait le vide dans le flacon au moyen de la trompe à eau. Quand cette dernière n'agit plus, on ferme le robinet F et on envoie le gaz carbonique dans le flacon. A cet effet, certaines précautions doivent être prises :

La tension de vapeur saturée de l'acide carbonique étant assez élevée à la température ordinaire, il faut faire usage d'un détendeur placé sur le trajet de ce gaz entre la bouteille et les appareils desséchants. D'une expérience à l'autre, il peut pénétrer un peu d'air dans ce détendeur. Pour le purger, on fait dégager le gaz carbonique dans l'atmosphère au moyen du robinet à trois voies Q, puis on recueille le gaz sur la cuve à mercure. Presque toujours on constate que le premier gaz recueilli contient un peu d'air. On ne l'envoie dans les appareils, par le jeu du robinet Q, que quand il est pur. On ouvre alors les robinets P et A, et le gaz carbonique est reçu dans le flacon. Quand ce dernier est plein, on ferme A et on refait le vide dans le flacon ; en même temps on laisse le gaz carbonique se dégager très lentement dans l'atmosphère. On recommence cette opération quatre ou cinq fois ; à ce moment, on ferme les robinets FTSUX et on purge définitivement le flacon en faisant sortir le gaz carbonique par la branche JK du manomètre. On recueille le gaz sur la cuve à mercure et on l'analyse.

Pour s'assurer que le gaz carbonique ne contient plus de gaz sulfureux, on fait passer dans l'éprouvette où le gaz est recueilli de l'eau distillée ; le gaz sulfureux, s'il y en a, est complètement dissous. On verse cette dissolution de gaz sulfureux dans un tube à essai, et dans un second tube, identique au premier, on verse une égale quantité d'eau distillée. On laisse tomber dans les deux tubes un même nombre de gouttes d'une dissolution étendue de permanganate de potassium. Les deux tubes étant placés côte à côte, on observe si dans le premier il y a eu réduction. Quand on ne peut plus saisir entre les deux tubes la moindre différence, on admet que le gaz carbonique est pur. On laisse le courant de ce gaz passer encore quelques instants, et on met en communication les deux branches du manomètre au moyen du robinet K. On tourne le robinet Q, de manière à diriger le gaz carbo-

nique dans la cuve à mercure, puis on ferme successivement la bouteille et les robinets P et A.

Le flacon est plein de gaz carbonique pur. A ce moment, on contrôle la pureté du gaz sulfureux. La tension de vapeur du gaz sulfureux étant faible à la température ordinaire, l'emploi d'un détendeur devient inutile. Au moyen du robinet à trois voies R, on reçoit directement le gaz sulfureux sur la cuve à mercure. On constate qu'il est toujours très pur. On le dirige alors dans les appareils desséchants, et au moyen de l'ajutage DH et du robinet à trois voies D on le recueille à la sortie des appareils desséchants sur la cuve à mercure. Ce contrôle nous a toujours montré que les fermetures étaient parfaitement étanches. On est sûr ainsi d'envoyer dans le flacon du gaz sulfureux pur. On laisse fonctionner très lentement l'appareil à gaz sulfureux et on se prépare à constituer un mélange.

Prenons pour exemple le mélange n° 4 du groupe gaz carbonique et gaz sulfureux que nous avons déjà si souvent cité.

Le flacon est entouré d'une enveloppe de feutre blanc de un centimètre d'épaisseur, pour que sa température demeure bien constante : on s'en assure au moyen de deux thermomètres placés entre le flacon et son enveloppe. Ces recherches ont, d'ailleurs, été effectuées dans une des caves du laboratoire de physique, où la température demeure sensiblement constante.

On lit la pression atmosphérique, qui est de 764 millimètres.

Au moyen de la trompe à eau, on fait sur le gaz carbonique pur un vide partiel et approximativement estimé à l'avance, suivant la composition du mélange que l'on veut obtenir. Les niveaux du mercure dans le manomètre sont lus au moyen d'un excellent cathétomètre, muni d'un vernier au cinquantième, et établi sur un massif de maçonnerie posé lui-même sur le sol cimenté de la cave.

Après le vide partiel, on lit les niveaux suivants :

Position du mercure dans la branche fermée JK, 508 ;

Position du mercure dans la branche ouverte ML, 281.

La dénivellation est : 227.

La pression actuelle du gaz carbonique est :

$$764 - 227 = 537.$$

On laisse rentrer le gaz sulfureux par le robinet à trois voies D, et on verse lentement du mercure par l'entonnoir M, de manière à

maintenir le niveau à peu près constant dans la branche JK; on continue l'opération jusqu'à ce que la pression totale, estimée approximativement à l'avance, soit supérieure de 10 à 12 centimètres à la pression atmosphérique.

On tourne les robinets D et R et on ferme le récipient de gaz sulfureux.

On ramène immédiatement, au moyen du robinet K, le niveau du mercure à la division 508 dans la branche JK; le niveau se trouve alors dans la branche ML, à la division 608,40; la dénivellation est: 608,40 — 508 = 100,40.

La pression totale du mélange est donc :

$$764 + 100,40 = 864,40.$$

La température étant demeurée constante, la pression du gaz carbonique est toujours 537. Celle du gaz sulfureux est donc :

$$864,40 - 537 = 327,40.$$

La composition en millièmes du mélange est alors la suivante :

CO^2	0,6213
SO^2	0,3787.

Pour l'étude du deuxième groupe, gaz carbonique et chlorure de méthyle, le gaz carbonique ayant conservé sa place, le chlorure de méthyle prend celle du gaz sulfureux. Quand il s'agit de passer d'un mélange à un autre, on balaye toujours le flacon, après avoir fait plusieurs fois le vide, par un courant de gaz carbonique qu'on recueille par la branche JK. Il faut apprécier ici le moment où l'on n'a plus de chlorure de méthyle dans le flacon et où l'on a affaire au gaz carbonique pur.

A cet effet, le gaz étant recueilli dans une éprouvette, on fait passer dans cette dernière une certaine quantité d'alcool à 95°. Cet alcool dissout le chlorure de méthyle qui peut rester et aussi un peu de gaz carbonique; on ferme cette éprouvette avec un bouchon percé d'un trou par lequel passe un tube. Au-dessous de l'extrémité de ce tube, on place la flamme d'un petit chalumeau à gaz, et on chauffe légèrement l'alcool, dont les vapeurs viennent s'enflammer à l'extrémité du tube. Tant qu'il y a du chlorure de méthyle, au

moment où les vapeurs s'enflamment, la flamme des vapeurs d'alcool présente à la base un petit liséré vert, caractéristique de la combustion des composés organiques chlorés. A partir du moment où ce liséré n'apparaît plus, nous laissons le courant de gaz carbonique passer encore pendant un temps notable, puis nous fermons le robinet K, comme il a été dit. Le flacon est plein de gaz carbonique pur.

Avec le troisième groupe, le chlorure de méthyle occupe la place du gaz carbonique; nous avons simplement supprimé le détendeur, devenu inutile. En passant d'un mélange à l'autre, il faut purger le flacon de gaz sulfureux. La méthode est toujours la même: après avoir fait plusieurs fois le vide, on fait passer un courant de chlorure de méthyle et, au moment où ce gaz est pur, il est absorbé presque instantanément et totalement par l'alcool à 95°, sans qu'on ait besoin d'agiter l'éprouvette. Le courant persiste encore pendant quelques instants, puis on ferme le robinet K.

Pour un mélange quelconque, il importe évidemment que la diffusion des gaz mélangés soit aussi complète que possible. Pour cela, on verse du mercure par l'entonnoir M, de façon à remplir presque complètement la branche ouverte; au moyen du robinet K on fait couler rapidement le mercure de la branche JK seulement: cet écoulement opère une succion des gaz contenus dans le flacon et le tube ABC. Quand le mercure est parvenu vers le bas de la branche JK, on met rapidement en communication les deux branches du manomètre. La haute colonne de mercure ML se précipite dans la branche KJ et refoule les gaz dans le flacon et le tube ABC. L'ensemble de ces deux opérations constitue un véritable brassage de la masse gazeuse. On recommence cinq ou six fois, et on attend le moment du remplissage du tube de Cailletet.

§ 6. — *Remplissage du tube de Cailletet.*

Le tube de Cailletet est mastiqué au petit tube de plomb qui communique avec le robinet T. On y a introduit avant le masticage une goutte de mercure destinée à former bouchon quand on renversera le tube. Le volume du mercure introduit sera apprécié ultérieurement.

On fait d'abord le vide dans le tube au moyen de la trompe à eau, et quand cette dernière n'agit plus, on l'achève avec la trompe à mercure. Pendant que le vide se parfait, on chauffe à la lampe à alcool le tube et sa panse, de façon à les débarrasser des traces d'humidité qui auraient pu y pénétrer pendant le moment, d'ailleurs très court, du masticage.

Le vide étant fait, on ferme le robinet V, et on remplit le tube une première fois du mélange, en ouvrant le robinet F. Les niveaux du mercure varient dans le manomètre; quand l'équilibre est atteint, on ferme F, et on refait une deuxième fois le vide, et ainsi de suite jusqu'à ce que les deux niveaux dans le manomètre soient dans le même plan horizontal. Le tube est alors plein du mélange à la pression atmosphérique actuelle. Au moyen de la trompe à mercure, cette dernière condition, qui est essentielle, est toujours facilement réalisable.

A l'avant-dernier remplissage, on recueille le mélange gazeux au sortir de la trompe à mercure, on l'absorbe, et on doit toujours constater que la petite bulle de résidu est du même ordre de grandeur que chacune des bulles résiduelles des gaz composants. On est ainsi certain de la pureté du mélange introduit dans le tube.

Le tube étant plein à la pression atmosphérique, on écrase à la pince plate, en deux endroits voisins, le petit tube de plomb qui le relie à l'appareil, et on coupe ce tube de plomb entre les deux écrasements. On redresse le tube de Cailletet. Pendant cette opération, on emprisonne entre le mercure et le masticage une bulle gazeuse qui empêche le contact du mercure et du petit tube de plomb introduit dans l'appareil Cailletet; on démastique aussitôt ce tube, en opérant avec précaution : le mercure s'élève peu à peu dans la partie coudée et tombe goutte à goutte dans un récipient déterminé contenant du mercure et situé au-dessous. Le tube, maintenu vertical, est plongé dans ce récipient qui repose sur un support à crémaillère que l'on peut abaisser à volonté.

On suspend à côté du tube deux thermomètres gradués en dixièmes de degré : l'un en contact avec le tube proprement dit, l'autre dans le voisinage immédiat de la panse. Au bout d'un temps plus ou moins long dans la cave où nos appareils étaient installés, les deux thermomètres marquaient la même température. On note cette température au moyen d'un viseur placé à une certaine distance; on abaisse le support à crémaillère, et à l'aide du même viseur, on note le niveau du

mercure dans la partie coudée du tube de Cailletet. On a ainsi la pression du gaz et sa température : on met immédiatement le tube en place dans le bloc de l'appareil Cailletet.

Reste à connaître le volume du gaz. Pour cela, on pèse le récipient placé sur le support à crémaillère et contenant du mercure. Ce récipient avait été pesé une première fois; c'est à lui qu'on avait emprunté la goutte destinée à fermer le tube de Cailletet : la différence des deux poids donne le poids du mercure emporté avec le tube. On connaît le volume de ce mercure, et en le retranchant du volume du tube, on a le volume du gaz.

Pour le mélange n° 4, ce volume de mercure était : $0^{cc},8018$.

§ 7. — *Construction d'une isotherme. Détermination des points de rosée et d'ébullition.*

Le tube étant mis en place, et le bloc relié au manomètre à hydrogène et à la pompe, proposons-nous de construire une isotherme.

On amène d'abord le mercure dans le tube, où il doit se présenter sous la forme d'une colonne très brillante et sèche dans toute sa longueur. Cette condition n'est pas toujours réalisée avec nos tubes à grande panse. Pour les deux premiers groupes, quand la concentration est assez élevée, c'est-à-dire quand la proportion du gaz le plus liquéfiable est assez grande, la liquéfaction se produit déjà dans la panse. Cette liquéfaction se produit toujours à la température ordinaire pour un mélange quelconque du troisième groupe, chlorure de méthyle et gaz sulfureux.

Pour éviter cet inconvénient, sur l'importance duquel il est inutile d'insister, on chauffe simultanément le bloc, au moyen d'une rampe à gaz circulaire, et le bain liquide; on comprime, quand la température est devenue assez élevée, pour que la colonne de mercure se présente sèche dans le tube, et on maintient l'appareil sous pression; pendant toute la durée de l'étude du mélange, le mercure ne redescend plus dans la panse.

Quand la température stationnaire pour laquelle on veut construire une isotherme est atteinte, on fixe le levier de la pompe Cailletet en plaçant la cheville au-dessus de ce levier, et on n'agit plus que sur

H^2

O^2

la manette de la vis. On dirige aînsi la compression d'une manière uniforme et très lente : les états d'équilibre s'obtiennent sans oscillations.

L'un des opérateurs agit sur la manette de la vis et effectue les lectures manométriques, l'autre fait fonctionner constamment l'électro-aimant et le petit agitateur; un aide, au moyen d'un viseur, surveille le thermomètre. Les lectures du volume total et du volume liquide dans le tube à compression, les lectures du manomètre et du thermomètre sont inscrites simultanément. L'opérateur qui observe le tube à compression détermine le moment des lectures. Celles-ci ne doivent être faites que quand l'équilibre est établi, c'est-à-dire quand le niveau du mercure dans le tube à compression est rigoureusement fixe. Avec un appareil soigneusement construit, l'observateur qui manipule la manette de la pompe et lit le manomètre, perçoit le moment de l'équilibre en même temps que le premier. Dans les opérations, j'observais le tube à expériences contenant le mélange; M. Morisot manœuvrait la pompe et lisait le manomètre. Il nous arrivait toujours de donner ensemble le signal de la lecture.

Le Point de Rosée. — Tant que le point de rosée ne se produit pas, les lectures se font dans d'excellentes conditions. La détermination de ce point mérite de nous arrêter un instant. Au moment où il va se produire, les deux observateurs sont prévenus, en même temps, par deux phénomènes très différents.

Dans le tube contenant le mélange, la forme du ménisque mercuriel s'aplatit. En même temps, la colonne mercurielle, si brillante auparavant dans toute sa hauteur, se ternit et devient noire dans le voisinage de son extrémité, sur une longueur un peu supérieure à un demi-centimètre. Après quoi, on voit apparaître au niveau du mercure une ligne circulaire, très fine et très brillante, constituée par du liquide. L'aplatissement du ménisque, et sa coïncidence avec le changement d'aspect de la colonne mercurielle, indiquent la formation de gouttes imperceptibles de liquide se déposant à la surface de ce ménisque et venant se loger entre le mercure et le tube. L'ensemble de ces deux phénomènes permet de déterminer, avec une grande précision, l'apparition du point de rosée.

Le manomètre indique tout aussi exactement la production de ce point. Tant que le mélange est à l'état de vapeur sèche, on a affaire,

en réalité, à deux manomètres conjugués. Leur marche est parfaitement régulière; mais au moment précis où le ménisque change de forme et où le mercure se ternit, l'observateur du manomètre, tournant toujours la manette de la pompe d'un mouvement uniforme et très lent, n'aperçoit pas de variation du niveau du mercure dans ce manomètre : le mercure ne monte que dans le tube à compression. Ce phénomène ne dure que pendant un instant très court; mais il est si sensible que, dans nos premières expériences, l'observateur du manomètre a cru à une fuite.

Il n'en est rien cependant; car, une fois le liquide obtenu, le mercure monte simultanément dans les deux tubes, pour la moindre rotation de la manette; et une fois l'équilibre établi, les niveaux demeurent constants sous des pressions bien supérieures à celle du point de rosée. Sur le graphique des lignes limites, le point de rosée correspond au moment où le ménisque se déforme et où le manomètre demeure stationnaire. Ce point est ainsi déterminé d'une manière très précise.

Le Point d'Ébullition. — Il en est de même du point d'ébullition. Pour l'observation de ce dernier, il faut agiter constamment le liquide et n'augmenter la pression qu'avec les plus grandes précautions. Quand le volume de la phase vapeur est réduit au point de ne plus occuper qu'une longueur de 3 à 4 millimètres dans le tube à compression, l'agitation suffit, à elle seule, sans augmentation de pression, pour transformer tout le système en liquide. Pendant cette transformation, le mercure s'élève dans le tube à compression, et l'observateur du manomètre doit apporter tous ses soins à maintenir la pression constante. La dernière bulle de vapeur disparaît ainsi lentement. On augmente alors notablement la pression, puis on produit une détente extrêmement lente, en faisant toujours fonctionner le petit agitateur. La bulle de vapeur reparaît pour une valeur de la pression égale à celle qui avait provoqué sa disparition. C'est seulement après la constatation de l'égalité de ces deux pressions, que le point correspondant d'une ligne limite est porté sur le graphique.

Pour l'observation du point d'ébullition, il est indispensable que l'extrémité du tube soit arrondie en forme de sphère. Dans un tube effilé, l'agitateur ne peut pénétrer dans la pointe, devenue trop étroite, et les résultats sont inexacts. L'extrémité arrondie a, en outre, l'avantage

de former lentille, et permet de distinguer une bulle de vapeur même très petite.

Le fonctionnement du petit agitateur pour la détermination du point d'ébullition est essentiel. Si l'on n'agite pas suffisamment pendant la compression, la bulle disparaît pour une pression notablement supérieure (près de 3 atmosphères) à celle du point d'ébullition. L'erreur est plus grande encore, si l'on n'agite pas suffisamment pendant la détente. La pression pour laquelle la bulle de vapeur apparaît est très inférieure à la pression du point d'ébullition. De plus, quand cette bulle apparaît, elle n'est pas réduite à un point comme cela doit être : elle occupe souvent plus d'un centimètre de longueur dans le tube. Le liquide éprouve, dans ces conditions, un long retard dans sa vaporisation, et quand celle-ci se produit, elle est brusque et abondante.

La possibilité d'observer correctement le point d'ébullition exige donc que l'agitateur de M. Kuenen conserve toute sa liberté, quand le mélange est réduit tout entier à l'état liquide. Il faut, pour cela, que sa longueur soit moindre que la longueur occupée par le liquide dans le tube. Des expériences qualitatives, ayant précédé les mesures, nous avaient montré que, même avec la panse maximum du tube de Cailletet, et un volume total de 54 centimètres cubes, une longueur de 2 centimètres, qui était celle de l'agitateur de M. Kuenen, était exagérée. Aux basses températures, le liquide n'occupe pas toujours 2 centimètres de longueur dans le tube. L'agitateur est calé entre le mercure et l'extrémité du tube : il ne peut plus fonctionner.

Le point d'ébullition se détermine alors dans des conditions très mauvaises, et ce n'est pas le seul inconvénient. On ne peut, en effet, déterminer la partie d'isotherme homogène liquide, car on ne peut corriger les volumes liquides en tenant compte du volume de l'agitateur, puisque partie de cet agitateur est plongée dans le liquide et partie dans le mercure.

§ 8. — *L'approximation des mesures. Les erreurs.*

De tout ce qui précède, il résulte que le tracé des lignes limites, lieux géométriques des points de rosée et des points d'ébullition, comporte une grande exactitude. On a vu par les développements

antérieurs que ce tracé est une partie essentielle de l'étude des mélanges gazeux.

La température est déterminée à un dixième de degré près ; dans la lecture des hauteurs manométriques sur le manomètre à hydrogène on apprécie exactement le dixième de millimètre. Dans les régions de la courbe de graduation du manomètre les plus défavorables, c'est-à-dire vers 100 atmosphères, cette approximation entraîne sur la lecture des pressions une erreur qui atteint 0,2 d'atmosphère. L'approximation est plus grande pour les moyennes et faibles pressions, sur la mesure desquelles on ne commet pas une erreur de un dixième d'atmosphère. Sur le graphique des lignes limites, les températures et les pressions étant représentées à la même échelle, l'abscisse et l'ordonnée d'un point comportent la même approximation.

Dans la détermination des compositions au moyen des pressions, le cathétomètre porte un vernier au cinquantième ; mais le baromètre, qui est un Fortin, est muni d'un vernier au vingtième de millimètre seulement ; nous admettons donc que l'approximation ne dépasse pas le vingtième de millimètre, puisque la valeur de la pression atmosphérique entre dans les calculs des compositions, dans des sommes ou des différences. Cette approximation entraîne sur les compositions en millièmes une erreur qui n'atteint jamais le quatrième chiffre décimal.

Dans la lecture des volumes sur le tube à expériences, on apprécie le dixième de millimètre ; il en résulte sur la valeur numérique des volumes du liquide et de la vapeur (ces volumes étant rapportés à l'unité de masse du système total) une erreur qui n'atteint jamais deux unités du troisième ordre décimal. Les volumes liquides et les volumes de vapeur seront donc exprimés avec trois chiffres décimaux exacts.

Dans le calcul des volumes spécifiques du liquide, dont le tableau est donné au chapitre VI, cette erreur est augmentée par la présence en dénominateur du facteur $X - s$ qui, dans certains cas, peut devenir petit. Ce facteur entraîne, pour les volumes spécifiques du liquide, une erreur qui peut s'élever jusqu'à huit et neuf unités du troisième ordre décimal. On ne peut donc plus compter, dans l'expression numérique de ces volumes, que sur deux chiffres décimaux exacts ; et pour les premiers volumes de liquide, relatifs à la condensation rétrograde correspondant à la température de 89°,6, le second chiffre décimal lui-même doit être rejeté. Cette erreur n'influe pas d'ailleurs sensiblement sur la disposition de la courbe correspondante des volumes spécifiques.

Les volumes spécifiques de la vapeur le long d'une isotherme sont exprimés avec une erreur qui atteint au maximum deux unités du troisième ordre décimal.

La correction de capillarité n'a pas été faite au niveau du ménisque mercuriel dans le tube à expériences. Nous avons vu, en effet, que la forme de ce ménisque change, suivant qu'il est en contact avec la vapeur sèche, la vapeur saturée, ou le liquide. Cette forme est fonction de la température, et aussi sans doute, de la concentration du mélange. La correction qui en résulte comporte tellement d'incertitudes que nous avons préféré la négliger.

Nous avons simplement corrigé les volumes du liquide de l'erreur due au ménisque de ce dernier, en admettant que ce ménisque avait la forme d'un hémisphère. Les volumes de la vapeur saturée s'obtiennent par différence entre le volume total et le volume liquide.

La correction due au volume de l'agitateur a été faite dans tous les cas.

Le chapitre suivant contient l'ensemble des déterminations numériques.

Dans les tableaux, le volume total et le volume liquide sont toujours relatifs à l'unité de masse (1 gramme) du mélange introduit dans le tube de Cailletet. Ces volumes sont exprimés en centimètres cubes. Les pressions sont évaluées en atmosphères.

CHAPITRE IX

Tableaux numériques

I. — Anhydride carbonique et anhydride sulfureux

1er Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,9268 SO^2...... 0,0732.

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},214$ $H = 736,2$ $T = 18$

$m_1 = 0,08864$ $m_2 = 0,01023$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,1035.$$

Isothermes

ISOTHERME 26°			ISOTHERME 32°		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,346	»	27,0	17,346	»	27,9
15,609	»	29,5	15,609	»	30,4
13,871	»	32,2	13,871	»	33,4
12,134	»	35,5	12,134	»	37,0
10,396	»	39,6	10,396	»	41,2
8,658	Point de rosée	45,2	8,658	»	46,9
6,921	0,187	50,6	7,094	Point de rosée	54,2
5,183	0,395	55,2	5,183	0,204	61,6
3,445	0,743	58,6	4,314	0,309	64,6
1,621	1,621	61,4	3,445	0,569	67,1
			1,881	1,881	69,4

ISOTHERME 37°			ISOTHERME 39° — Critique		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,346	»	28,4	10.396	»	42,6
15,609	»	31,2	8,658	»	49,0
13,871	»	34,0	6,921	»	56,6
12,134	»	37,8	4,748	Point de rosée	69,4
10,396	»	42,4	3,880	0,134	73,4
8,658	»	48,2	2,224	2,224	75,8
6,921	»	56,2	2,055	2,055	79,0
5,357	Point de rosée	63,5	1,881	1,881	82,6
4,314	0,187	68,4			
3,445	0,395	71,0			
2,576	0,960	74,2			
2,055	2,055	74,6			

2e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,8871 SO^2....... 0,1129.

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},089$ $H = 749^{mm}$ $T = 14^{o},1$

$m_1 = 0,08727$ $m_2 = 0,01623$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,1568.$$

Isothermes

ISOTHERME 27°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
23,209	»	20,9
21,549	»	22,2
19,890	»	23,8
18,240	»	25,4
16,570	»	27,4
14,910	»	29,6
13,267	»	32,4
12,530	Point de rosée	33,6
11,591	0,129	35,2
9,930	0,170	38,4
8,270	0,212	42,3
6,610	0,319	47,6
4,951	0,477	50,6
3,291	0,782	54,0
1,506	1,506	56,3

ISOTHERME 36°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
23,209	»	21,6
21,549	»	23,1
19,890	»	24,6
18,240	»	26,6
16,570	»	28,6
14,910	»	31,2
13,267	»	34,0

ISOTHERME 36°,4 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
11.591	»	37,7
9,930	»	41,8
8,768	Point de rosée	45,7
6,610	0,212	51,9
4,951	0,378	58,0
3,291	0,710	64,4
1,714	1,714	67,0
1,631	1,631	73,2
1,548	1,548	85,4
1,465	1,465	105,0

ISOTHERME 46°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,890	»	25,6
18,240	»	27,6
16,570	»	29,7
14,910	»	32,4
13,267	»	35,7
11,591	»	39,4
9,930	»	44,0
8,270	»	50,0
6,610	»	57,6
5,988	Point de rosée	60,4
4,951	0,178	65,3

ISOTHERME 46° *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,121	0,319	69,4
3,291	0,477	72,8
2,461	1,042	75,0
1,963	1,963	76,5
1,797	1,797	84,0
1,631	1,631	97,4
1,606	1,606	105,0

ISOTHERME 48°,3. — Critique		
16,570	»	30,2
14,910	»	32,8
13,267	»	36,0
11,591	»	39,6
9,930	»	44,7
8,270	»	50,8
6,610	»	58,5
5,283	Point de rosée	65,6
4,537	0,178	70,0
3,706	0,278	73,3
3,291	0,378	75,8
2,461	0,959	79,0
2,212	2,212	79,6
1,963	1,963	84,0

ISOTHERME 48°,3. — Critique *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
1,797	1,797	92,0
1,631	1,631	105,0

ISOTHERME 49°,8. — Cond. rétrograde		
14,910	»	33,0
13,267	»	36,2
11,591	»	39,8
9,930	»	45,0
8,270	»	50,8
6,610	»	58,8
5,034	1er point de rosée	67,4
4,537	0,132	70,2
4,121	0,166	72,4
3,706	0,207	74,4
3,291	0,332	76,5
2,876	0,456	79,0
2,668	0,581	79,4
2,544	0,498	80,6
2,461	2e point de rosée	80,7
2,129	»	84,0
1,880	»	90,0
1,714	»	102,4

Détermination de quelques points de rosée et d'ébullition sans construction d'isothermes

POINTS DE ROSÉE			POINTS D'ÉBULLITION		
Température	Volume	Pression	Température	Volumè	Pression
22°	14,910	28,7	22°	1,491	50,9
33°	10,428	40,4	32°,4	1,660	61,8
41°,2	7,606	51,2	40°,8	1,764	71,9

3e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,7458 SO^2...... 0,2542

CONDITIONS INITIALES

$V = 51^{cc},369$ $H = 754,5$ $T = 14°$

$m_1 = 0,07154$ $m_2 = 0,03562$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,33238.$$

Isothermes

ISOTHERME 33°,2		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,764	»	20,6
22,378	Point de rosée	20,9
21,060	0,059	21,8
19,742	0,066	22,7
18,424	0,086	23,7
17,106	0,099	24,8
15,788	0,112	26,2
14,470	0,132	27,4
13,152	0,165	29,2
11,834	0,184	31,0
10,516	0,204	33,2
9,198	0,296	35,6
7,880	0,329	38,2
6,562	0,395	41,4
5,244	0,494	45,0
3,926	0,659	48,8
2,608	0,856	53,3
1,356	1,356	56,6

ISOTHERME 44°,5		
23,696	»	20,9
22,378	»	22,0
21,060	»	23,2

ISOTHERME 44°,5 (*suite*)		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,742	»	24,3
18,424	»	25,8
17,106	»	27,4
15,788	»	29,0
14,470	»	30,8
14,207	Point de rosée	31,2
13,152	0,099	32,6
11,834	0,125	34,6
10,516	0,152	37,2
9,198	0,184	39,8
7,880	0,217	43,3
6,562	0,296	47,3
5,244	0,395	52,0
3,926	0,626	57,3
2,608	0,824	64,0
1,455	1,455	69,5
1,402	1,402	79,0
1,382	1,382	93,0
1,356	1,356	101,4

ISOTHERME 54°,4		
19,742	»	25,3
18,424	»	26,8

ISOTHERME 54°,4 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,106	»	28,4
15,788	»	30,4
14,470	»	32,6
13,152	»	35,0
11,834	»	37,8
10,516	»	40,8
10,187	Point de rosée	41,6
9,198	0,086	44,2
7,880	0,165	47,9
6,562	0,217	52,3
5,244	0,296	57,6
3,926	0,461	64,5
2,608	0,843	72,4
1,613	1,613	77,8
1,579	1,579	87,8
1,487	1,487	98,8
1,455	1,455	105,0

ISOTHERME 65°,3

19,742	»	26,5
18,424	»	27,9
17,106	»	29,7
15,788	»	31,7
14,470	»	34,1
13,152	»	36,6
11,834	»	39,6
10,516	»	43,4
9,198	»	47,5
7,880	»	52,7
7,023	Point de rosée	56,4
5,244	0,165	65,0
3,926	0,329	72,8
2,608	0,692	82,2
1,982	1,982	87,8
1,883	1,883	90,0
1,842	1,842	95,6
1,718	1,718	101,4

ISOTHERME 68°. — Critique.

13,152	»	37
11,834	»	40
10,516	»	43,9

ISOTHERME 68° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
9,198	»	48,2
7,880	»	53,3
6,562	»	59,5
6,167	Point de rosée	61,9
5,244	0,131	67,1
3,926	0,276	75,0
»	»	»
2,608	0,560	84,9
2,147	2,147	88,6
1,949	1,949	92,0
1,784	1,784	98,8
1,685	1,685	105,0

ISOTHERME 70°. — Condensation rétrograde.

13,152	»	37,5
11,834	»	40,4
10,516	»	44,4
9,198	»	49,0
7,880	»	54,2
6,562	»	61,0
5,738	1er point de rosée	66,2
5,244	0,066	69,4
4,585	0,105	73,2
3,926	0,164	77,0
3,267	0,250	83,4
2,608	0,428	87,8
2,410	0,263	89,6
2,377	2e point de rosée	90,0
2,278	»	90,8
2,081	»	93,4
1,949	»	96,4
1,784	»	105,0

ISOTHERME 72°. — Condensation rétrograde.

13,152	»	38
11,834	»	40,8
10,516	»	44,9
9,198	»	49,4
7,880	»	55,0
6,562	»	61,8

ISOTHERME 72° (suite)			ISOTHERME 74°,2. — Condensation rétrograde.		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
5,244	1er point de rosée	70,0	9,198	»	49,8
4,585	0,066	74,5	7,880	»	55,6
3,926	0,099	79,3	6,562	»	62,3
3,267	0,164	84,8	4,585	»	75,0
2,793	0,184	87,8	4,420	1er point de rosée	78,2
2,608	0,099	89,6	3,926	0,066	80,6
2,509	2e point de rosée	89,8	3,563	0,099	83,4
2,114	»	95,6	3,267	0,066	86,2
1,949	»	99,3	3,003	2e point de rosée.	88,0
1,842	»	105,0	2,608	»	93,0
			2,278	»	98,8
			2,015	»	105,0

Détermination de quelques points de rosée et d'ébullition sans construction d'isothermes.

POINTS DE ROSÉE			POINTS D'ÉBULLITION		
Température	Volume	Pression	Température	Volume	Pression
38°,2	18,536	25,2	38°,4	1,422	59,5
50°	11,834	37,7	50°,4	1,579	73,3
59°	8,704	48,2	60°	1,751	84,0

4e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2...... 0,6213 SO^2....... 0,3787

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},498$ $H = 763$ $T = 14^\circ$

$m_1 = 0,06277$ $m_2 = 0,05590$

$$X_4 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,47103$$

Isothermes

ISOTHERME 46°,2

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,690	»	20,8
20,967	»	21,4
20,315	Point de rosée	21,8
18,795	0,076	22,8
17,347	0,090	23,8
15,900	0,112	24,9
14,452	0,155	26,2
13,004	0,199	27,8
11,557	0,257	29,6
10,109	0,300	31,8
8,661	0,351	34,6
7,213	0,401	38,0
5,766	0,459	41,5
4,318	0,619	46,5
2,870	0,800	52,7
1,314	1,314	59,6

ISOTHERME 56°,8

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,690	»	21,5
20,243	»	22,9
18,795	»	24,3

ISOTHERME 56°,8 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,347	»	25,9
15,900	»	27,7
14,452	»	29,7
14,090	Point de rosée	30,2
13,004	0,076	31,4
11,557	0,112	33,4
10,109	0,184	36,0
8,661	0,221	38,9
7,213	0,329	42,6
5,766	0,401	45,3
4,318	0,510	53,3
2,870	0,763	61,0
1,495	1,495	68,9

ISOTHERME 70°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,620	»	22,8
20,243	»	24,2
18,795	»	25,7
17,347	»	27,6
15,900	»	29,5
14,452	»	32,0

ISOTHERME 70°,4 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,004	»	34,6
11,557	»	37,8
10,109	»	41,1
9,964	Point de rosée	41,6
8,661	0,112	44,8
7,213	0,184	49,4
5,766	0,307	54,6
4,318	0,474	62,4
2,870	0,727	71,8
1,604	1,604	82,2
1,531	1,531	87,8
1,459	1,459	105,0

ISOTHERME 78°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,795	»	26,6
17,347	»	28,4
15,900	»	30,6
14,452	»	33,0
13,004	»	36,0
11,557	»	39,2
10,109	»	43,1
8,661	»	48,5
7,720	Point de rosée	49,6
5,766	0,184	60,0
4,318	0,300	68,4
2,870	0,590	79,0
1,774	1,774	89,5
1,691	1,691	95,6
1,467	1,467	105,0

ISOTHERME 83°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,795	»	27,1
17,347	»	29,0
15,900	»	31,1
14,452	»	33,5
13,004	»	36,6
11,557	»	39,8
10,109	»	42,8
8,661	»	49,3
7,213	»	55,4

ISOTHERME 83° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
6,851	Point de rosée	57,2
5,766	0,090	62.9
5,042	0,184	67,0
4,318	0,271	71,8
3,594	0,380	76,5
2,870	0,546	83,4
2,146	1,100	90,0
2,002	2,002	92,0
1,774	1,774	97,4
1,712	1,712	105,0

ISOTHERME 86°. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,900	»	31,2
14,452	»	33,8
13,004	»	36,8
11,557	»	40,0
10,109	»	44,3
8,661	»	49,6
7,213	»	56,4
5,910	Point de rosée	63,5
5,042	0,112	67,6
4,318	0,221	72,8
3,594	0,329	78,0
2,870	0,510	84,8
2,219	2,219	93,0
2,074	2,074	93,4
1,878	1,878	98,8
1,777	1,777	105,0

ISOTHERME 88° — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,900	»	31,6
14,452	»	34,3
13,004	»	37,3
11,557	»	40,5
10,109	»	45,2
8,661	»	50,5
7,213	»	57,0
5,530	1er point de rosée	68,4
4,680	0,072	72,4
4,318	0,115	75,3
3,956	0,180	78,0

ISOTHERME 88° (suite)		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
3,594	0,217	80,6
3,232	0,340	84,0
2,870	0,434	86,6
2,508	0,506	90,0
2,291	2e point de rosée	93,4
2,074	»	95,6
1,929	»	100,8
1,821	»	105,0

ISOTHERME 89°6. — Condensation rétrograde		
14,452	»	34,4
13,004	»	37,4
11,557	»	40,7
10,109	»	45,4
8,661	»	50,8
7,213	»	57,6
5,766	»	66,6
4,897	1er point de rosée	71,8
4,680	0,072	73,2
4,318	0,108	76,0
3,956	0,144	79,0
3,594	0,202	82,2

ISOTHERME 89°,6 (suite)		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
3,232	0,289	85,4
2,870	0,340	88,6
2,508	0,289	91,0
2,400	2e point de rosée	93,2
2,146	»	98,7
1,929	»	105,0

ISOTHERME 91°,4. — Condensation rétrograde		
11,557	»	41,0
10,109	»	45,7
8,661	»	51,2
7,213	»	58,2
5,766	»	67,1
4,499	1er point de rosée	75,1
3,956	0,130	79,8
3,594	0,144	82,5
3,051	0,180	86,0
2,870	0,217	88,4
2,635	0,144	91,0
2,581	2e point de rosée	92,1
2,508	»	94,0
2,327	»	96,5
2,146	»	101,0

Détermination de quelques points de rosée et d'ébullition sans construction d'isothermes.

POINTS DE ROSÉE		
Température	Volume	Pression
41°	28,060	18,4
63°,5	12,633	35,2

POINTS D'ÉBULLITION		
Température	Volume	Pression
22°,6	1,205	39,5
31°,4	1,220	47,0
41°	1,321	54,6
52°,6	1,386	65,0
63°,5	1,495	75,0

5e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,4937 SO^2....... 0,5063.

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},613$ $H = 736$ $T = 14°,6$

$m_1 = 0,04816$ $m_2 = 0,07261$

$$X_5 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,5997.$$

Isothermes

ISOTHERME 66°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,965	»	22,8
18,537	»	24,2
17,109	»	25,8
15,253	Point de rosée	28,4
14,253	0,082	28,8
12,825	0,146	30,4
11,398	0,181	32,2
9,970	0,224	34,3
8,542	0,310	37,0
7,114	0,396	40,0
5,686	0,503	44,5
4,258	0,610	50,0
2,830	0,860	57,4
1,367	1,367	68,1
1,296	1,296	79,6
1,260	1,260	98,8

ISOTHERME 70°,8

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,537	»	24,5
17,109	»	26,3
15,681	»	28,0

ISOTHERME 70°,8 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,253	»	29,6
13,682	Point de rosée	30,8
12,825	0,110	32,0
11,398	0,146	33,4
9,970	0,181	35,0
8,542	0,253	38,0
7,114	0,360	41,3
5,686	0,467	45,8
4,258	0,574	51,6
2,830	0,752	59,0
1,402	1,402	70,0

ISOTHERME 76°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,537	»	25,3
17,109	»	27,0
15,681	»	28,8
14,253	»	31,2
12,825	»	33,5
11,526	Point de rosée	35,8
9,970	0,146	38,0

ISOTHERME 76° (*suite*)

Volume total	Vol. liquide	Pressions
8,542	0,196	40,4
7,114	0,289	45,0
5,686	0,403	49,8
4,258	0,567	55,5
2,830	0,824	63,4
1,453	1,453	76,0

ISOTHERME 81°

18,537	»	25,7
17,109	»	27,4
15,681	»	29,6
14,253	»	31,8
12,825	»	34,5
11,398	»	37,5
10,113	Point de rosée	40,5
8,542	0,181	43,5
7,114	0,231	47,0
5,686	0,338	51,8
4,258	0,538	58,8
2,830	0,752	69,0
1,510	1,510	81,4
1,424	1,424	95,6
1,402	1,402	105,0

ISOTHERME 92°

18,537	»	26,8
17,109	»	28,5
15,681	»	30,7
14,253	»	33,2
12,825	»	36,0
11,398	»	39,2
9,970	»	43,3
8,542	»	48,5
7,400	Point de rosée	53,3
5,686	0,196	60,0
4,258	0,396	67,4
2,830	0,681	77,0
1,653	1,653	88,6
1,581	1,581	95,6
1,474	1,474	105,0

ISOTHERME 98°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,109	»	29,2
15,681	»	31,3
14,253	»	33,9
12,825	»	36,8
11,398	»	40,0
9,970	»	44,5
8,542	»	49,6
7,114	»	55,9
6,114	Point de rosée	61,4
5,686	0,110	63,4
4,972	0,181	67,0
4,258	0,324	70,4
3,545	0,467	75,8
2,830	0,646	81,8
2,117	1,030	88,4
1,831	1,831	92,0
1,760	1,760	97,0
1,617	1,617	105,0

ISOTHERME 102°.

17,109	»	29,4
15,681	»	31,7
14,253	»	34,2
12,825	»	37,2
11,423	»	40,2
9,970	»	45,0
8,542	»	50,2
7,114	»	56,6
5,686	»	65,0
5,436	Point de rosée	66,6
4,972	0,110	69,4
4,258	0,203	73,0
3,545	0,324	79,4
2,830	0.538	86,0
2,464	0,717	89,6
2,295	0,753	91,0
2,188	2,188	93,4
2,117	2,117	93,8
1,964	1,964	96,4

ISOTHERME 102° (suite)

Volume total	Vol. liquide	Pressions
1,903	1,903	98,8
1,760	1,760	105,0

ISOTHERME 106°,5. — Critique.

17,109	»	30,2
15,681	»	32,4
14,253	»	35,0
12,825	»	38,0
11,398	»	41,7
9,970	»	46,3
8,542	»	51,6
7,114	»	58,6
5,686	»	67,4
4,794	Point de rosée	73,6
4,258	0,153	76,6
3,902	0,181	80,6
3,545	0,203	83,4
2,830	0,324	91,0
2,509	2,509	94,2
2,245	2,245	98,8
1,903	1,903	105,0

ISOTHERME 108°,2. — Condensation rétrograde

14,253	»	35,2
12,825	»	38,4

ISOTHERME 108°,2 (suite)

Volume total	Vol. liquide	Pressions
11,398	»	42,0
9,970	»	46,8
8,542	»	52,1
7,114	»	59,6
5,686	»	68,4
4,258	»	78,4
4,115	1er point de rosée	79,5
3,545	0,114	84,8
3,188	0,157	87,8
2,830	0,071	92,0
2,688	2e point de rosée	93,1
2,464	»	96,6
2,117	»	102,4
2,009	»	105,0

ISOTHERME 110° voisine de l'isotherme limite

14,253	»	35,3
12,825	»	38,5
11,398	»	42,1
9,970	»	46,9
8,542	»	52,2
7,114	»	59,7
5,686	»	69,0
3,545	1er point de rosée	85,8
3,188	2e point de rosée	89,6
2,830	»	94,0
2,464	»	97,6
2,117	»	103,4

Détermination de quelques points de rosée et d'ébullition sans construction d'isothermes

POINT DE ROSÉE

Température	Volume	Pression
85°	9,113	44,3

POINTS D'ÉBULLITION

Température	Volume	Pression
33°,2	1,224	42,6
45°	1,260	51,6
60°,6	1,331	62,6
85°	1,567	84,0

6e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,3745 SO^2....... 0,6255

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},342$ $H = 754,4$ $T = 12^{\circ},5$

$m_1 = 0,03677$ $m_2 = 0,0897$

$$X_6 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,70926.$$

Isothermes

ISOTHERME 61°,5

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,586	Point de rosée	20,4
20,078	0,084	21,2
16,728	0,139	23,0
14,494	0,167	24,3
12,260	0,279	26,2
10,027	0,363	28,4
7,793	0,446	31,7
5,560	0,530	36,4
3,326	0,698	43,8
2,210	0,865	49,4
1,232	1,232	55,6

ISOTHERME 72°,5

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,835	»	24,6
16,728	»	25,8
16,208	Point de rosée	26,4
14,494	0,106	27,6
12,260	0,167	29,4
10,027	0,279	31,6
7,793	0,418	34,6
5,560	0,530	39,4
3,326	0,726	48,2
1,287	1,287	61,8

ISOTHERME 81°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
16,728	»	26,6
15,611	»	28,2
14,494	»	29,8
13,378	»	31,8
12,707	Point de rosée	32,4
11,144	0,117	33,5
10,027	0,195	34,6
8,910	0,296	36,0
7,793	0,363	38,0
6,677	0,418	40,8
5,560	0,502	44,4
4,443	0,586	48,6
3,326	0,698	53,6
2,210	0,865	61,5
1,311	1,311	68,6

ISOTHERME 92°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
16,728	»	27,4
15,611	»	29,0
14,494	»	30,8
13,378	»	32,6
12,260	»	34,8
11,144	»	37,4

ISOTHERME 92° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
10,139	Point de rosee	39,4
8,910	0,128	41,5
7,793	0,195	43,8
6,677	0,307	46,6
5,560	0,390	49,9
4,443	0,502	54,4
3,326	0,698	59,5
2,210	0,865	67,0
1,372	1,372	77,0

ISOTHERME 102°,8

15,611	»	30,4
14,494	»	32,1
13,378	»	34,6
12,260	»	37,0
11,144	»	39,4
10,027	»	42,5
8,910	»	46,0
7,793	»	50,0
7,514	Point de rosée	51,2
6,677	0,128	53,3
5,560	0,212	57,6
4,443	0,363	62,8
3,326	0,586	68,4
2,210	0,893	78,4
1,511	1,511	84,0
1,455	1,455	89,8
1,372	1,372	101,0
1,368	1,368	105,0

ISOTHERME 113°

14,494	»	33,4
13,378	»	35,6
12,260	»	38,0
11,144	»	40,7
10,027	»	44,2
8,910	»	47,8
7,793	»	52,2
6,677	»	57,3
5,726	Point de rosée	62,8

ISOTHERME 113° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,443	0,195	69,5
3,326	0,430	76,5
2,210	0,921	86,6
1,762	1,762	89,8
1,650	1,650	96,4
1,567	1,567	101,0
1,539	1,539	105,0

ISOTHERME 119°,5 — Critique.

10,027	»	45,2
8,910	»	49,0
7,793	»	53,6
6,677	»	58,8
5,560	»	66,0
4,443	»	72,8
4,331	Point de rosée	73,4
3,885	0,139	77,4
3,326	0,195	81,6
2,768	0,363	85,6
2,489	2,489	90,8
2,137	2,137	96,6
1,595	1,595	105,0

ISOTHERME 120°,6. — Condensation rétrograde

14,494	»	34,0
13,378	»	36,4
12,260	»	38,8
11,144	»	41,8
10,027	»	45,4
8,910	»	49,4
7,793	»	54,0
6,677	»	59,6
5,560	»	66,2
4,443	»	75,0
3,885	1er point de rosée	79,2
3,326	0,139	83,4
2,768	0,307	86,2
2,153	2e point de rosée	91,4
1,930	»	95,0
1,650	»	102,4
1,595	»	105,1

Détermination de quelques points d'ébullition sans construction d'isothermes.

Température	Volume	Pression
29°,2	1,120	33,7
38°	1,132	39,7
50°,6	1,204	47,0

7e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,2505 SO^2....... 0,7495

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},321$ $H = 735$ $T = 13°,8$

$m_1 = 0,02441$ $m_2 = 0,10674$

$$X_7 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,81381.$$

Isothermes

ISOTHERME 71°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,627	»	21,0
19,102	Point de rosée	21,4
17,007	0,102	21,9
14,387	0,173	23,0
11,767	0,298	24,2
9,147	0,376	26,4
6,627	0,540	29,6
3,907	0,701	35,5
2,597	0,822	39,6
1,123	1,123	48,8

ISOTHERME 80°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,627	»	21,7
18,317	»	22,8
17,007	»	24,1
15,303	Point de rosée	25,5
14,387	0,102	26,2
13,077	0,154	27,0
10,457	0,271	29,2
7,837	0,396	32,0
5,217	0,560	36,6
3,907	0,701	40,4
2,597	0,822	45,7
1,221	1,221	54,5

ISOTHERME 94°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,627	»	22,8
18,317	»	23,8
17,007	»	25,2
15,697	»	27,0
13,077	»	30,8
11,767	»	33,9
10,850	Point de rosée	34,6
9,147	0,167	36,4
7,837	0,271	37,8
6,627	0,370	39,7
5,217	0,560	41,8
3,907	0,658	45,8
2,597	0,822	52,5
1,319	1,319	63,2
1,287	1,287	71,8
1,241	1,241	87,8
1,221	1,221	105,0

ISOTHERME 104°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,627	»	23,7
18,317	»	25,0
17,007	»	26,6
15,697	»	28,4
14,387	»	30,4

ISOTHERME 104° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,077	»	32,6
11,767	»	35,0
10,457	»	38,2
9,147	»	41,4
8,884	Point de rosée	42,0
7,837	0,140	43,7
6,627	0,271	46,0
5,217	0,429	49,4
3,907	0,592	53,3
2,597	0,854	59,6
1,385	1,385	70,2
1,333	1,333	86,0
1,287	1,287	100,0

ISOTHERME 114°

19,627	»	24,3
18,317	»	25,8
17,007	»	27,8
15,697	»	29,3
14,387	»	31,4
13,077	»	33,6
11,767	»	36,4
10,457	»	39,4
9,147	»	43,2
7,837	»	47,7
7,050	Point de rosée	51,2
5,217	0,298	55,5
3,907	0,527	60,6
2,597	0,822	68,4
1,418	1,418	77,4
1,391	1,391	87,8
1,365	1,365	105,0

ISOTHERME 124°

18,317	»	26,6
17,007	»	28,3
15,697	»	30,3
14,387	»	32,6
13,077	»	34,9
11,767	»	37,9
10,457	»	41,2
9,147	»	45,4
7,837	»	50,2

ISOTHERME 124° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
6,627	»	55,8
5,348	Point de rosée	62,8
3,907	0,330	69,0
3,252	0,494	72,2
2,597	0,756	77,0
1,942	1,280	82,2
1,680	1,680	84,8
1,614	1,614	88,0
1,549	1,549	91,0
1,447	1,447	105,0

ISOTHERME 132°. — Critique

18,317	»	27,2
17,007	»	29,0
15,697	»	30,9
14,387	»	33,3
13,077	»	35,8
11,767	»	38,8
10,457	»	42,4
9,147	»	46,8
7,837	»	52,2
6,627	»	58,6
5,217	»	66,6
3,907	Point de rosée	75,8
3,252	0,180	79,4
2,597	0,494	84,0
2,204	2,204	86,6
1,942	1,942	89,8
1,680	1,680	98,8
1,614	1,614	105,0

ISOTHERME 133°,6.— Cond. rétrograde

13,077	»	36,0
11,767	»	39,0
10,457	»	42,6
9,147	»	47,0
7,837	»	52,4
6,627	»	59,2
5,217	»	67,4
3,907	»	76,4
3,579	1er point de rosée	79,4
3,252	0,066	80,0
2,597	0,262	84,0

ISOTHERME 133°,6 (suite)			ISOTHERME 133,6 (suite)		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
2,531	0,131	84,8	1,942	»	93,0
2,466	2e point de rosée	86,0	1,778	»	98,8
2.269	»	88,6	1,647	»	105,0

Détermination de quelques points d'ébullition sans construction d'isothermes.

Température	Volume	Pressions	Température	Volume	Pressions
29°	1,058	27,4	49°	1,104	36,5
41°	1,084	32,7	60°	1,123	42,4

8e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2........ 0,125 SO^2........ 0,875

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},139$ $H = 737,8$ $T = 17°$

$m_1 = 0,01177$ $m_2 = 0,12046$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,91095.$$

Isothermes

ISOTHERME 81°			ISOTHERME 92° (suite).		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,401	Point de rosée	21,4	4,249	0,656	34,7
15,997	0,079	22,1	3,181	0,800	37,2
13,861	0,164	22,6	2,113	0,853	40,4
11,727	0,293	23,4	1,178	1,178	46,5
9,589	0,431	24,6			
7,453	0,506	25,8	ISOTHERME 102°		
5,317	0,640	28,3			
4,249	0,693	29,8	17,066	»	24,8
3,181	0,773	32,0	15,997	»	26,3
2,113	0,853	34,6	14,930	»	27,7
1,125	1,125	40,4	13,861	»	29,0
			12,793	»	30,6
			11,727	»	32,7
ISOTHERME 92°			10,978	Point de rosée	33,8
19,202	»	22,0	9,589	0,132	34,4
18,134	»	22,9	8,521	0,239	34,8
17,066	»	24,0	7,453	0,319	35,4
15,997	»	25,3	5,317	0,560	37,5
14,930	»	26,4	4,249	0 656	39,4
13,728	Point de rosée	27,7	3,181	0,773	41,4
12,793	0,079	28,0	2,113	0,880	45,4
10,657	0,223	28,7	1,216	1,216	52,2
8,521	0,346	30,0	1,152	1,152	70,0
6,385	0,506	31,8	1,141	1,141	87,8

ISOTHERME 123°,5

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,997	»	28,4
14,930	»	30,2
13,861	»	31,8
12,793	»	33,8
11,727	»	36,1
10,657	»	38,6
9,589	»	41,5
8,521	»	44,8
7,453	»	48,5
6,812	Point de rosée	50,8
5,317	0,266	53,2
4,249	0,453	57,8
3,181	0,698	59,0
2,113	0,933	63,4
1,365	1,365	69,0
1,339	1,339	79,0
1,312	1,312	85,0

ISOTHERME 133°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,997	»	29,4
14,930	»	31,1
13,861	»	32,9
12,793	»	35,0
11,727	»	37,4
10,657	»	39,8
9,589	»	43,0
8,521	»	46,6
7,453	»	50,7
6,385	»	55,2
5,317	»	60,6
4,943	Point de rosée	62,3

ISOTHERME 133° (*suite*)

Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,249	0,212	64,6
3,181	0,560	67,4
2,647	0,720	69,5
2,113	0,960	71,4
1,483	1,483	75,2
1,365	1,365	89,8
1,328	1,328	105,0

ISOTHERME 143°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,861	»	34,0
12,793	»	36,3
11,727	»	38,8
10,657	»	41,8
9,589	»	45,4
8,521	»	49,0
7,453	»	53,2
6,385	»	58,0
5,317	»	64,4
4,249	»	71,4
3,715	Point de rosee	74,5
3,181	0,159	75,8
2,647	0,399	79,0
2,166	2,166	80,6
1,846	1,846	84,8
1,579	1,579	93,0
1,526	1,526	98,8

ISOTHERME 145°,4. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
3,200	Point de rosée	78,
2,162	2,162	81,4

Détermination de quelques points sans construction d'isothermes

POINT DE ROSÉE

Température	Volume	Pression
113°	8,361	42,0

POINTS D'ÉBULLITION

Température	Volume	Pressions
47°	1,045	26,7
61°	1,072	31,8
70°,5	1,098	35,5
116°	1,275	62,8

II. — Anhydride carbonique et Chlorure de méthyle

1er Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2 .... 0,896 CH^3Cl...... 0,104

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},472$ $H = 773,6$ $T = 22^o,8$

$m_1 = 0,08729$ $m_2 = 0,01158$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,11713.$$

Isothermes

ISOTHERME 22°,5			ISOTHERME 31°,8		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,398	»	22,2	21,398	»	23,1
19,970	»	23,4	19.970	»	24,4
18,541	»	24,8	18,541	»	25,8
17,113	»	26,6	17,113	»	27,6
15,684	»	28,3	15,684	»	29,6
14,255	»	30,4	14,255	»	31,8
12,827	»	32,6	12,827	»	34,4
11,399	»	35,5	11,399	»	36,3
9,827	Point de rosée	38,5	9,970	»	40,8
8,541	0.106	40,5	8,541	»	44,8
7,113	0,249	43,3	7,113	Point de rosée	49,4
5,684	0,392	45,7	5,684	0,213	53,2
3,541	0,892	49,6	4,256	0,535	56,6
1,541	1,541	56,4	3,541	0,749	59,0
1,506	1,506	79,0	2,684	1,320	60,5
			1,684	1,684	66,6
			1,613	1,613	72,3
			1,577	1,577	83,4

ISOTHERME 40°,4

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,398	»	23,8
19,970	»	25,2
18,541	»	26,8
17,113	»	28,5
15,684	»	30,6
14,255	»	33,0
12,827	»	35,8
11,399	»	38,8
9,970	»	42,8
8,541	»	47,6
7,113	»	53,0
5,684	»	59,5
4,970	Point de rosée	62,4
3,541	0,392	67,4
2,827	0,927	70,0
1,970	1,970	75,2
1,756	1,756	83,4
1,684	1,684	91,0

ISOTHERME 43°. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,255	»	34,4
12,113	»	38,6

ISOTHERME 43° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
9,970	»	44,6
7,827	»	52,1
5,684	»	61,8
4,184	Point de rosée	67,8
3,541	0,213	71,4
2,827	0,535	74,0
2,113	2,113	76,6

ISOTHERME 44° — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,255	»	34,5
12,827	»	37,4
11,399	»	40,5
9,970	»	45,2
8,541	»	49,4
7,113	»	55,0
5,684	»	63,5
3,970	1er point de rosée	70,0
3,541	0,106	71,9
3,184	0,177	72,8
2,827	2e point de rosée	73,8
2,470	»	76,5
2,113	»	80,7

2e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,7981 CH^3Cl....... 0,2019

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},33$ $H = 771,15$ $T = 20^{\circ}$

$m_1 = 0,07797$ $m_2 = 0,02255$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,22433.$$

Isothermes

ISOTHERME 31°,5

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,046	»	23,1
19,642	»	24,4
18,236	»	25,8
16,831	»	27,4
15,426	»	29,4
14,021	»	31,2
13,318	Point de rosée	32,2
11,913	0,105	34,0
10,508	0,154	36,4
8,401	0,217	40,0
6,995	0,386	43,2
5,601	0,561	46,8
4,185	0,786	50,3
2,780	1,305	54,6
1,726	1,726	62,8
1,515	1,515	75,0
1,501	1,501	93,0

ISOTHERME 41°,5

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,046	»	24,2
19,642	»	25,5
18,236	»	27,1

ISOTHERME 41°,5 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
16,831	»	28,8
15,426	»	30,8
14,021	»	33,1
12,616	»	35,8
11,210	»	38,8
9,806	»	41,6
9,455	Point de rosée	42,5
7,698	0,175	47,0
6,293	0,259	50,8
4,888	0,512	55,0
3,483	0,807	60,8
2,429	1,339	65,6
1,853	1,853	71,8
1,656	1,656	79,0
1,586	1,586	87,8

ISOTHERME 51°,8

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,046	»	25,1
19,642	»	26,6
18,236	»	28,8
16,831	»	30,3
15,426	»	32,2

ISOTHERME 51°,8 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,021	»	34,6
12,616	»	37,5
11,210	»	40,8
9,806	»	44,8
8,401	»	49,5
6,995	»	54,3
6,645	Point de rosée	55,8
5,601	0,161	60,4
4,185	0,386	66,6
2,780	1,269	72,2
1,951	1,951	78,4
1,867	1,867	87,8
1,726	1,726	96,6

ISOTHERME 54°,3

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,046	»	25,3
19,642	»	26,8
18,236	»	30,0
16,831	»	30,5
15,426	»	32,4
14,021	»	35,0
12,616	»	38,0
11,210	»	41,0
9,806	»	45,2
8,401	»	50,2
6,995	»	55,4
5,942	Point de rosée	59,8
4,888	0,175	65,5
4,185	0,316	69,0
3,483	0,526	71,2
2,780	1,129	74,4
2,288	2,288	79,0
2,078	2,078	80,8
1,937	1,937	84,0

ISOTHERME 55°,5. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,021	»	35,1
12,616	»	38,1
11,210	»	41,1
9,806	»	45,4

ISOTHERME 55°,5 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
8,401	»	50,4
6,995	»	55,4
5,601	Point de rosée	62,0
4,185	0,277	69,2
2,780	1,129	75,6
2,429	2,429	79,7

ISOTHERME 57°,5. — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,021	»	35,4
12,616	»	39,2
11,210	»	41,8
9,806	»	46,3
8,401	»	50,8
6,995	»	57,0
4,998	1er point de rosée	69,0
4,537	0,105	70,0
3,834	0,196	72,4
3,483	0,281	75,0
3,131	0,421	75,6
2,956	0,316	76,6
2,921	2e point de rosée	77,0
2,569	»	80,6
2,253	»	84,0

ISOTHERME 58°,4. — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,021	»	35,6
11,913	»	40,0
10,508	»	43,8
9,103	»	48,5
8,401	»	51,2
6,995	»	57,2
5,601	»	64,4
4,677	1er point de rosée	71,0
4,185	0,140	72,0
3,834	0,175	73,2
3,483	0,210	75,6
3,131	0,140	77,1
2,921	2e point de rosée	77,3
2,780	»	80,4
2,218	»	87,8

3e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,6777 CH^3Cl...... 0,3223

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},346$ $H = 768,5$ $T = 21°$

$m_1 = 0,06580$ $m_2 = 0,03577$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,35220.$$

Isothermes

ISOTHERME 31°,7			ISOTHERME 48°,3 *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,219	»	21,0	19,438	»	25,2
21,523	»	21,4	18,469	»	26,8
20,828	Point de rosée	21,8	16,657	»	28,4
19,438	0,069	22,6	15,266	»	30,4
18,469	0,099	23,6	13,876	»	32,6
16,657	0,141	24,6	12,902	Point de rosée	33,9
15,266	0,155	25,8	11,790	0,099	35,5
13,876	0,176	27,2	10,400	0,174	37,8
12,485	0,224	28,4	9,009	0,208	40,0
10,400	0,308	31,2	7,618	0,308	43,6
8,313	0,447	34,5	6,227	0,447	47,6
6.227	0,621	38,4	4,837	0,660	51,8
4,142	1,117	42,6	3,446	1,008	56,6
1,499	1,499	58,8	1,638	1,638	75,0
1,465	1,465	64,5	1,569	1,569	83,4
1,458	1,458	79,0	1,534	1,534	91,2
ISOTHERME 48°,3			ISOTHERME 59°		
22,219	»	22,8	22,219	»	23,8
21,523	»	23,4	21,523	»	24,4
20,828	»	23,9	20,828	»	25,2

ISOTHERME 59° (suite)

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,438	»	26,6
18,469	»	28,3
16,657	»	30,0
15,266	»	32,1
13,876	»	34,4
12,485	»	37,2
11,090	»	40,1
9,699	»	43,8
9,009	Point de rosée	45,6
7,618	0,153	49,2
6,227	0,278	53,3
4,837	0,486	58,8
3,446	0,978	66,2
1,808	1,808	80,4
1,703	1,703	86,6
1,638	1,638	101,4

ISOTHERME 69°,2

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,523	»	25,4
20,133	»	26,8
18,743	»	28,4
17,352	»	30,2
15,961	»	32,3
14,571	»	34,5
13,180	»	37,4
11,790	»	40,4
10,400	»	44,0
9,009	»	48,5
8,313	»	51,2
6,923	»	56,6
6,227	Point de rosée	60,0
4,837	0,243	67,0
3,446	0,591	74,0
2,403	2,403	82,2
2,195	2,195	87,8
1,968	1,968	93,0
1,916	1,916	98,8

ISOTHERME 70°,7. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,743	»	28,6
17,352	»	30,5
15,961	»	32,5
14,571	»	34,8
13,180	»	37,6
11,790	»	40,8
10,400	»	44,5
9,009	»	49,3
7,618	»	54,4
6,019	Point de rosée	61,8
5,532	0,139	64,0
4,837	0,229	67,2
4,142	0,354	71,6
3,446	0,556	75,2
2,543	2,543	82,4
2,056	2,056	91,4
1,986	1,986	93,4
1,882	1,882	101,4

ISOTHERME 72°,5. — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,876	»	36,4
12,485	»	39,5
11,090	»	42,8
9,699	»	47,0
8,313	»	52,4
6,923	»	58,0
5,532	1er point de rosée	65,6
4,837	0,139	68,9
4,142	0,243	72,4
3,446	0,347	76,4
3,307	0,417	76,6
3,238	0,521	78,4
3,099	0,570	79,0
2,855	0,208	80,4
2,754	2e point de rosée	80,6
2,403	»	87,8
2,056	»	95,6
1,916	»	101,4

4e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2....... 0,5958 CH^3Cl..... 0,4042

CONDITIONS INITIALES

V = 52cc,472 H = 766 T = 19°

$m_1 = 0,05827$ $m_2 = 0,04519$

$$X_4 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,43682.$$

Isothermes

ISOTHERME 48°,7			ISOTHERME 59°,2 (suite)		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,131	»	23,3	19,083	»	26,2
20,448	»	23,8	18,401	»	26,8
18,401	»	25,8	17,718	»	27,7
17,377	»	27,0	16,353	»	29,5
16,217	Point de rosée	28,2	15,671	»	30,6
14,715	0,102	29,7	14,305	»	32,6
13,554	0,170	30,9	13,623	»	33,8
11,848	0,204	33,0	12,941	»	35,2
10,210	0,245	35,4	12,257	»	36,4
9,186	0,341	37,4	11,578	Point de rosée	37,8
8,162	0,375	39,4	10,210	0,102	39,6
6,797	0,511	42,6	9,527	0,170	40,8
5,363	0,580	46,8	8,162	0,238	44,0
3,998	0,784	52,6	6,797	0,341	47,8
2,531	1,302	58,8	6,115	0,409	49,8
1,609	1,609	73,0	5,432	0,511	52,5
1,596	1,596	79,0	4,749	0,648	55,0
1,589	1,589	87,5	4,067	0,784	58,6
			3,384	1,097	61,4
			2,701	1,302	66,6
ISOTHERME 59°,2			2,019	1,507	72,2
			1,745	1,745	77,0
21,131	»	24,2	1,678	1,678	83,4
20,448	»	24,8	1,643	1,643	93,0
19,766	»	25,5	1,609	1,609	101,4

ISOTHERME 72°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,131	»	25,4
20,448	»	26,2
19,766	»	26,8
18,401	»	28,4
17,718	»	29,4
17,036	»	30,4
14,986	»	33,7
14,305	»	34,8
13,623	»	36,2
12,941	»	37,6
12,257	»	39,0
11,578	»	40,3
10,210	»	44,0
9,527	»	46,2
8,162	»	50,4
7,821	Point de rosée	51,6
6,797	0,170	54,6
5,432	0,341	60,0
4,749	0,443	64,0
4,067	0,580	67,6
3,384	0,784	71,8
2,701	1,233	76,6
2,019	2,019	82,8
1,882	1,882	89,8
1,780	1,780	105,0
1,678	1,678	112,0

ISOTHERME 80°. — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,131	»	26,3
19,766	»	27,8
18,401	»	29,4
17,036	»	31,3
15,671	»	33,5
14,305	»	36,0
12,941	»	38,8
11,578	»	41,9
10,210	»	46,3
8,824	»	50,8
7,479	»	55,8
6,115	Point de rosée	62,8
5,432	0,136	65,6
4,749	0,170	69,0

ISOTHERME 80° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,067	0,307	73,0
3,384	0,511	78,4
2,701	2,701	84,8
2,292	2,292	90,2
2,019	2,019	101,4
1,848	1,848	112,0

ISOTHERME 82°. — Condensation rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,131	»	26,4
19,766	»	27,9
18,401	»	29,5
17,036	»	31,4
15,671	»	33,7
14,305	»	36,2
12,941	»	38,9
11,578	»	42,4
10,210	»	46,4
8,824	»	50,9
7,479	»	56,4
6,115	»	63,0
5,090	1er point de rosée	68,7
4,408	0,136	72,8
3,725	0,273	78,4
3,384	0,341	80,6
3,043	2e point de rosée	85,0
2,701	»	87,8
2,360	»	93,0
2,019	»	105,0

ISOTHERME 83°,2. — Rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
21,131	»	26,6
19,766	»	28,1
18,401	»	29,8
17,036	»	31,6
15,671	»	33,8
14,305	»	36,4
12,941	»	39,2
11,578	»	42,6
10,210	»	46,6

ISOTHERME 83°,2 *(suite)*			ISOTHERME 84°. — Limite		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
8,824	»	51,3	19,766	»	28,2
7,479	»	57,0	17,718	»	30,8
6,115	»	64,5	15,671	»	34,0
4,749	1er point de rosée	71,8	13,623	»	38,0
4,067	0,136	75,7	11,578	»	43,0
3,384	0,238	80,5	9,527	»	49,0
3,247	0,204	82,2	7,479	»	57,5
3,111	0,136	83,4	5,432	»	68,4
3,043	2e point de rosée	84,0	3,520	1er et 2e point de rosée	79,3
2,701	»	87,6	3,384	»	81,6
2,360	»	94,0	2,701	»	87,6
2,087	»	105,0	2,223	»	98,6
1,882	»	112,0	2,087	»	105,0

5e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2 .... 0,4970 CH^3Cl 0,5030

CONDITIONS INITIALES

$V = 51^{cc},697$ $H = 740,5$ $T = 14°,5$

$m_1 = 0,04698$ $m_2 = 0,05436$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,53645.$$

Isothermes

ISOTHERME 45°			ISOTHERME 76°		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,775	»	21,0	23,838	»	22,2
21,921	»	21,4	21,050	»	24,3
20,806	»	21,9	17,392	»	28,1
19,970	Point de rosée	22,3	13,768	»	34,2
17,322	0,174	23,9	10,353	»	41,7
15,092	0,244	25,5	9,447	Point de rosée	44,2
12,165	0,313	28,3	6,764	0,244	51,5
8,332	0,522	33,5	4,151	0,731	63,7
5,684	0,662	39,5	2,479	1,050	77,0
3,245	0,941	49,3	1,921	1,921	83,0
1,364	1,364	68,8			

ISOTHERME 68°			ISOTHERME 84°		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
			25,754	»	21,7
24,430	»	21,3	22,618	»	24,1
20,946	»	24,2	19,970	»	26,8
17,566	»	27,7	16,834	»	30,6
14,410	»	32,2	11,956	»	39,6
11,470	Point de rosée	37,0	8,820	»	49,0
9,587	0,174	39,5	7,078	Point de rosée	55,0
6,799	0,383	46,0	5,719	0,209	60,4
3,977	0,731	58,5	3,872	0,592	71,0
2,897	0,841	66,2	2,757	1,259	81,6
1,433	1,433	79,5	2,339	2,339	84,6

ISOTHERME 92°,5. — Critique			ISOTHERME 94°. — Condensation rétrograde		
Volume total	Vol. liquide	Pressions	Volume total	Vol. liquide	Pressions
25,823	»	22,6	4,500	1er point de rosée	74,5
23,663	»	24,4	4,151	0,069	75,6
20,667	»	27,3	3,803	0,139	79,0
17,252	»	31,6	3,453	0,209	83,0
13,837	»	37,6	3,176	0,069	84,0
10,423	»	46,3	3,106	2e point de rosée	84,3
6,869	»	60,4			
5,197	Point de rosée	71,0			
3,803	0,383	79,0			
3,036	3,036	85,4			

6e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2........ 0,3817 CH^3Cl 0,6183

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},127$ $H = 754,2$ $T = 25^o$

$m_1 = 0,03575$ $m_2 = 0,06620$

$$X_6 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,64933.$$

Isothermes

ISOTHERME 70°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
24,908	»	21,4
22,830	»	22,8
21,444	»	23,9
20,751	»	24,5
19,366	»	25,6
17,981	»	27,5
16,596	»	29,0
15,211	»	31,0
14,171	Point de rosée	32,0
12,439	0,139	33,7
11,054	0,208	35,4
9,669	0,312	37,4
8,283	0,450	39,6
6,898	0,568	43,0
5,512	0,693	47,2
4,127	0,935	53,6
2,742	1,322	65,6
1,772	1,772	80,6
1,633	1,633	87,8
1,612	1,612	98,8

ISOTHERME 80°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,137	»	24,3
20,751	»	25,6

ISOTHERME 80° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,366	»	27,0
17,981	»	28,6
16,596	»	30,5
15,211	»	32,6
13,825	»	34,7
12,439	»	37,5
11,054	»	40,1
10,708	Point de rosée	40,6
9,669	0,139	42,5
8,283	0,242	45,2
6,898	0,381	48,6
5,512	0,589	53,3
4,127	0,831	60,6
2,742	1,391	71,8
1,841	1,841	84,0

ISOTHERME 90°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
20,751	»	26,6
19,366	»	28,3
17,981	»	29,8
16,596	»	31,8
15,211	»	34,0
13,825	»	36,5

ISOTHERME 90° *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
12,439	»	39,3
11,054	»	42,6
9,669	»	46,6
8,630	Point de rosée	49,4
6,898	0,277	54,0
5,512	0,381	59,6
4,127	0,727	67,2
2,742	1,322	79,8
2,049	2,049	85,8
1,910	1,910	98,8
1,876	1,876	105,0

ISOTHERME 101°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
20,751	»	27,5
19,366	»	29,1
17,981	»	30,9
16,596	»	32,8
15,211	»	35,3
13,825	»	37,8
12,439	»	40,7
11,054	»	44,4
9,669	»	48,8
8,283	»	53,8
5,859	Point de rosée	65,2
4,127	0,381	74,5
2,742	1,322	83,4
2,534	2,534	85,8
2,395	2,395	94,0
2,153	2,153	101,4

ISOTHERME 102°,3. — Critique		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,825	»	38,1
12,439	»	41,0
11,054	»	44,7
9,669	»	50,2
8,283	»	54,3
6,898	»	60,8
5,512	Point de rosée	68,4
4,127	0,312	76,5
3,434	0,554	81,6
2,950	2,950	85,8
2,742	2,742	88,4
2,395	2,395	95,6

ISOTHERME 105°. — Rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
13,825	»	38,4
12,439	»	41,4
11,054	»	45,2
9,669	»	50,6
8,283	»	54,7
6,898	»	61,4
5,512	»	69,0
4,820	1er point de rosée	72,5
4,473	0,069	76,5
4,127	0,138	78,0
3,781	0,173	81,0
3,434	0,104	83,8
3,296	2e point de rosée	84,2
2,742	»	93,0
2,395	»	101,4

7e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2........ 0,3486 CH^3Cl 0,6514

CONDITIONS INITIALES

$V = 51^{cc},754$ $H = 749$ $T = 12°$

$m_1 = 0,03365$ $m_2 = 0,07189$

$$X_7 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,68120.$$

Isothermes

Volume total	Vol. liquide	Pressions
ISOTHERME 69°		
22,722	»	22,8
21,384	»	23,8
20,046	»	24,9
18,708	»	26,3
17,369	»	27,4
16,432	Point de rosée	28,4
14,692	0,100	29,5
13,354	0,167	30,5
12,016	0,300	31,5
10,678	0,367	32,6
9,340	0,468	34,0
6,663	0,702	38,4
5,325	1,075	40,8
3,987	1,209	44,8
2,648	1,444	49,6
1,645	1,645	56,6
ISOTHERME 77°,6		
17,369	»	28,8
16,032	»	30,6
14,692	»	32,4
13,354	Point de rosée	33,8
12,016	0,140	35,2
10,678	0,234	36,3
9,340	0,360	37,8
8,001	0,434	39,6
6,663	0,635	42,4
5,325	0,802	45,7
3,987	1,003	49,6

Volume total	Vol. liquide	Pressions
ISOTHERME 77°,6 (*suite*)		
2,648	1,444	55,8
1,712	1,712	62,8
ISOTHERME 93°,2		
16,032	»	32,8
14,692	»	34,8
13,354	»	37,5
12,016	»	40,0
10,678	»	43,4
9,005	Point de rosée	47,4
8,001	0,133	49,0
6,663	0,300	52,0
5,325	0,568	55,8
3,987	0,869	61,0
2,648	1,477	69,0
1,845	1,845	74,4
ISOTHERME 100°		
13,354	»	38,4
12,016	»	41,2
10,678	»	44,6
9,340	»	48,8
7,533	Point de rosée	54,4
6,663	0,167	56,4
5,325	0,434	60,8
3,987	0,769	66,6
2,648	1,611	74,4
2,046	2,046	79,0

8e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO_2..... 0,2978 CH_3Cl..... 0,7022

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},695$ $H = 771$ $T = 18°,2$

$m_1 = 0,03007$ $m_2 = 0,08107$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,72940.$$

Isothermes

ISOTHERME 68°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
23,160	»	21,8
21,613	»	22,4
20,068	»	23,6
18,523	»	25,0
17,363	Point de rosée	25,8
15,431	0,119	26,6
13,885	0,196	27,5
12,339	0,312	28,4
10,793	0,428	29,6
9,248	0,521	31,2
7,702	0,621	33,0
6,156	0,814	35,8
4,610	1,201	39,0
3,064	1,375	43,4
2,292	1,560	47,5
1,673	1,673	50,9
1,596	1,596	83,4
1,557	1,557	105,0

ISOTHERME 79°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
20,068	»	24,6
18,523	»	26,2
16,976	»	27,8

ISOTHERME 79° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,431	»	29,7
13,885	Point de rosée	31,6
12,339	0,150	32,5
10,793	0,274	34,0
9,248	0,428	35,5
7,702	0,583	37,7
6,156	0,737	40,0
4,610	0,969	44,2
3,064	1,375	49,0
1,751	1,751	59,4
1,673	1,673	71,8
1,635	1,635	98,7

ISOTHERME 90°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,523	»	27,3
16,976	»	29,2
15,431	»	31,3
13,885	»	33,5
12,339	»	36,3
10,793	Point de rosée	39,0
9,248	0,196	40,5
7,702	0,351	43,0
6,156	0,660	46,6
3,837	1,047	53,7

ISOTHERME 90° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
2,292	1,560	61,8
1,867	1,867	69,0
1,751	1,751	83,4
1,712	1,712	105,0

ISOTHERME 101°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,431	»	32,5
13,885	»	35,2
12,339	»	38,2
10,793	»	41,7
9,248	»	45,6
8,189	Point de rosée	49,2
6,156	0,428	53,3
4,610	0,737	58,0
3,064	1,406	64,5
1,982	1,982	73,1

ISOTHERME 110°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,431	»	33,3
13,885	»	37,2
12,339	»	40,1
10,793	»	44,4
9,248	»	49,0
7,702	»	54,3
6,543	Point de rosée	59,0
6,156	0,119	61,0
5,383	0,196	64,0
4,610	0,428	66,6
3,837	0,737	70,0
3,064	1,201	73,1
2,292	2,292	79,0
2,021	2,021	95,1

ISOTHERME 114°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
15,431	»	34,8
13,885	»	37,7

ISOTHERME 114° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
12,339	»	40,8
10,793	»	45,0
9,248	»	49,6
7,702	»	55,2
6,156	»	62,4
5,151	Point de rosée	64,9
3,837	0,428	72,2
3,064	1,003	77,0
2,755	2,755	79,6
2,446	2,446	83,4
2,137	2,137	96,0

ISOTHERME 115° — Critique

Volume total	Vol. liquide	Pressions
7,702	»	56,0
6,156	»	63,2
4,997	Point de rosée	68,2
3,837	0,428	73,2
3,451	0,621	75,2
3,219	0,814	76,6
3,064	3,064	79,4

ISOTHERME 116°,8 — Rétrograde

Volume total	Vol. liquide	Pressions
7,702	«	56,1
6,929	»	59,6
6,156	»	63,4
5,383	»	66,6
4,610	1er point de rosée	70,8
4,224	0,154	71,8
3,837	0,270	73,6
3,451	0,309	75,8
3,296	0,193	76,6
3,219	0,077	77,2
3,204	2e point de rosée	78,0
3,064	»	79,0
2,678	»	83,4

9e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2..... 0,2002 CH^3Cl..... 0,7998

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},464$ $H = 769,5$ $T = 17^o$

$m_1 = 0,01980$ $m_2 = 0,09022$

$$X_9 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,8200.$$

Isothermes

ISOTHERME 71°,6		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
23,081	»	21,1
21,798	»	21,8
20,466	»	22,7
19,229	»	23,4
18,865	Point de rosée	23,6
17,946	0,096	23,8
16,664	0,160	24,0
15,378	0,224	24,4
14,114	0,320	24,8
12,811	0,385	25,4
11,527	0,513	26,1
10,243	0,558	26,8
8,959	0,673	27,7
7,675	0,738	29,1
6,392	0,834	30,2
5,108	1,160	31,4
3,824	1,288	33,8
2,541	1,419	37,4
1,899	1,545	40,8
1,578	1,578	41,4

ISOTHERME 80°,4		
19,229	»	24,8
17,946	»	26,0

ISOTHERME 80°,4 *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
16,664	»	27,4
15,699	Point de rosée	27,8
14,114	0,128	28,3
12,811	0,211	28,8
11,527	0,353	29,6
10,243	0,417	30,4
8,959	0,545	31,4
7,675	0,673	32,4
6,392	0,770	33,8
5,108	0,930	36,0
3,824	1,288	38,4
2,541	1,419	42,0
1,642	1,642	47,6
1,578	1,578	64,7
1,552	1,552	83,4

ISOTHERME 90°		
17,946	»	27,5
16,664	»	28,8
15,378	»	30,4
14,114	»	32,2
12,811	»	33,8
12,487	Point de rosée	34,1
11,527	0,137	34,8

ISOTHERME 90° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
10,243	0,224	35,6
8,959	0,385	36,7
7,675	0,545	38,2
6,392	0,673	39,5
5,108	0,847	41,9
3,824	1,288	45,2
2,541	1,513	49,4
1,706	1,706	55,0
1,642	1,642	71,3
1,610	1,610	95,6

ISOTHERME 101°

14,114	»	33,7
12,811	»	35,7
11,527	»	38,4
10,243	Point de rosée	40,5
8,959	0,192	41,7
7,675	0,385	43,0
6,392	0,609	45,2
5,108	0,802	47,6
3,824	1,059	50,8
2,541	1,545	55,0
1,783	1,783	62,8
1,738	1,738	75,8
1,674	1,674	98,8

ISOTHERME 110°

14,114	»	35,5
12,811	»	38,0
11,527	»	40,4
10,243	»	43,4
8,959	»	47,4
7,675	Point de rosée	50,6
6,392	0,288	52,9
5,108	0,545	55,2
3,824	0,930	59,6
3,182	1,187	62,8
2,220	1,802	67,8
2,022	2,022	68,6
1,899	1,899	79,0
1,867	1,867	87,8

ISOTHERME 121°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
12,811	»	39,5
11,527	»	42,5
10,243	»	46,0
8,959	»	50,0
7,675	»	5[illegible],7
6,392	»	59,0
5,5[illegible]	Point de rosée	62,0
5,108	0,160	64,0
3,824	0,673	68,4
3,182	1,123	70,2
2,541	1,931	74,2
2,412	2,412	74,4
2,220	2,220	81,0
1,963	1,963	98,8

ISOTHERME 124° — Critique

12,811	»	40,1
11,527	»	43,2
10,243	»	46,8
8,959	»	50,6
7,675	»	54,7
6,392	»	60,4
5,108	»	65,6
4,787	Point de rosée	67,0
4,466	0,211	68,8
4,145	0,288	69,5
3,824	0,385	70,4
3,504	0,545	72,1
3,182	0,834	73,0
2,733	2,733	75,0
2,541	2,541	77,0
2,220	2,220	85,3
2,022	2,022	98,8

ISOTHERME 125°,2

12,811	»	40,3
11,527	»	43,4
10,243	»	47,2
8,959	»	51,2
7,675	»	55,8
6,392	»	61,4
5,108	»	67,1
4,402	1er point de rosée	69,4
3,824	0,064	71,8
3,696	0,096	72,4
3,568	0,064	72,9
3,504	2e point de rosée	73,1

10e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CO^2..... 0,1007 CH^3Cl..... 0,8993

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},709$ $H = 773,9$ $T = 16°$

$m_1 = 0,01028$ $m_2 = 0,10494$

$$X_{10} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,9110.$$

Isothermes

ISOTHERME 77°,6

Volume total	Vol. liquide	Pressions
23,835	»	20,7
22,344	»	21,3
20,854	»	22,3
19,362	»	23,1
18,989	Point de rosée	23,2
17,871	0,152	23,6
16,379	0,175	23,8
14,887	0,264	24,1
13,396	0,376	24,4
11,904	0,488	24,7
10,414	0,600	25,2
8,922	0,712	25,8
7,431	0,846	26,6
5,939	1,133	27,6
4,448	1,283	29,2
2,957	1,432	31,3
2,211	1,506	33,0
1,614	1,614	35,5

ISOTHERME 91°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,344	»	22,4
20,854	»	23,5
19,362	»	24,7

ISOTHERME 91° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,871	»	26,4
16,379	»	27,8
14,887	»	29,6
14,141	Point de rosée	30,2
13,396	0,115	30,5
11,904	0,190	30,9
10,414	0,324	31,5
8,922	0,525	32,2
7,431	0,637	33,0
5,939	1,096	34,3
4,448	1,208	35,9
2,957	1,432	38,4
1,711	1,711	43,2

ISOTHERME 101°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
22,344	»	23,2
20,854	»	24,4
19,362	»	25,7
17,871	»	27,3
16,379	»	29,1
14,887	»	30,9
13,396	»	33,3
11,904	»	35,6

ISOTHERME 101° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
11,159	Point de rosée	36,0
10,414	0,167	36,2
8,922	0,354	36,6
7,431	0,637	37,4
5,939	0,984	39,0
4,448	1,208	40,8
2,957	1,506	44,2
1,763	1,763	48,4

ISOTHERME 110°6

Volume total	Vol. liquide	Pressions
20,854	»	26,2
19,362	»	27,7
17,871	»	29,4
16,379	»	31,4
14,887	»	33,4
13,396	»	35,9
11,904	»	38,6
10,414	»	41,7
8,922	Point de rosée	45,4
7,431	0,264	47,5
5,939	0,600	49,1
4,448	0,935	50,9
2,957	1,506	54,0
1,912	1,912	56,6

ISOTHERME 124°,6

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,887	»	35,3
13,396	.	38,2
11,904	»	41,1
10,414	.	44,8
8,922	»	49,1
7,431	»	54,0
6,088	Point de rosée	58,6

ISOTHERME 124°,6 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,448	0,637	61,8
3,702	0,973	63,4
2,957	1,581	65,6
2,226	2,226	68,4
2,025	2,025	76,6
1,987	1,987	84,0

ISOTHERME 130°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,887	»	36,3
13,396	»	39,1
11,904	»	42,4
10,414	»	46,3
8,922	»	50,7
7,431	»	55,7
5,939	»	61,3
4,970	Point de rosée	64,7
4,448	0,115	66,6
3,702	0,488	68,6
3,343	0,786	68,9
2,957	2,957	70,8
2,584	2,584	72,7
2,211	2,211	79,0
2,099	2,099	87,8

ISOTHERME 132°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
8,922	»	51,6
7,431	»	56,4
5,939	»	61,8
4,150	1er point de rosée	68,6
3,777	2e point de rosée	70,5
3,443	»	71,8
2,957	»	74,6

III. Chlorure de méthyle et Anhydride sulfureux

1er Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl ..... 0,7496 SO^2..... 0,2504

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},493$ $H = 756,6$ $T = 14°,8$

$m_1 = 0,08537$ $m_2 = 0,03644$

$$X_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,29922$$

Isothermes

ISOTHERME 123°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
18,311	»	27,2
16,901	»	29,0
15,490	»	30,9
14,080	»	32.9
12,669	»	35,5
11,259	»	38,0
9,848	»	40,9
8,438	»	44,7
7,874	Point de rosée	46,3
7,028	0,180	46,6
5,617	0,532	46,8
4,206	0,920	47,0
2,796	1,308	47,7
1,762	1,762	48,1

ISOTHERME 136°,8

Volume total	Vol. liquide	Pressions
14,080	»	34,6
12,669	»	37,5

ISOTHERME 136°,8 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
11,259	»	40,4
9,848	»	44,1
8,438	»	48,3
7,028	»	52,5
5,617	»	57,1
5,476	Point de rosée	57,8
4,912	0,215	58,0
4,206	0,603	58,3
3,231	0,991	58,3
2,796	1,308	58,5
2,091	1,847	58,8
1,950	1,950	59,0

ISOTHERME 137°,3

Volume total	Vol. liquide	Pressions
16,901	»	30,6
15,490	»	32,5
12,669	»	37,6
11,259	»	40,5
9,848	»	44,2

ISOTHERME 137°,3 *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
8,438	»	48,4
7,028	»	53,1
5,617	»	58,0

ISOTHERME 137°,3 *(suite)*		
Volume total	Vol. liquide	Pressions
5,264	Point de rosée	58,3
4,206	0,603	59,0
2,091	2,091	60,8

Détermination de points de rosée.		
Température	Volume	Pressions
100°	12,415	31,3
117°	9,143	41,2
127°	7,168	49,0
129°	7,028	50,4
141°,5	4,206	61,4
144°,5	3,854	64,5

Détermination de points d'ébullition		
Température	Volume	Pressions
100°	1,562	33,0
119°	1,738	44,7
127°	1,808	51,6
129°	1,844	51,8
141°,5	2,232	64,5
144°,5 C	2,443 C	66,2 C

2e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,6248 SO^2..... 0,3752

CONDITIONS INITIALES

$V = 52^{cc},379$ $H = 742$ $T = 16^{\circ},5$

$m_1 = 0,06807$ $m_2 = 0,05225$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,4343$$

La ligne limite correspondante est ligne de passage.

Points de rosée.			*Points d'ébullition.*		
Température	Volume	Pressions	Température	Volume	Pressions
123°	8,286	45,2	123°	1,682	49,0
135°	5,866	54,8	135°	1,760	58,0
140°	5,116	60,8	140°	1,903	63,4
145°,5 C	2,260 C	67,0 C	145°,5 C	2,260 C	67,0 C

3e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,4995 SO^2..... 0,5005

CONDITIONS INITIALES

$V = 50^{cc},550$ $H = 740$ $T = 14^o$

$m_1 = 0{,}05287$ $m_2 = 0{,}06771$

$$X_3 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{,}5615$$

Isothermes

ISOTHERME 95°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
19,888	»	22,2
18,716	»	23,4
17,545	»	24,4
16,375	»	25,6
15.203	»	26,5
14,617	Point de rosée	26,8
11,689	0,263	27,4
9,346	0,468	27,8
7,003	0,673	28,4
4,661	0,907	28,8
2,318	1,083	29,4
1,381	1,381	30,8

ISOTHERME 110°

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,545	»	26,2
16,375	»	27,4
15,203	»	29,0
14,031	»	30,7
12,860	»	32,6
11,689	»	34,5
10,723	Point de rosée	36,0
9,346	0,175	36,4
7,003	0,497	36,6

ISOTHERME 110° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
4,661	0,849	37,2
2,318	1,142	38,0
1,468	1,468	39,4

ISOTHERME 123°,6

Volume total	Vol. liquide	Pressions
17,546	»	27,6
16,375	»	29,2
15,203	»	30,8
14,031	»	32,6
12,860	»	34,6
11,689	»	37,0
10,518	»	39,2
9,346	»	42,0
8,175	»	45,2
7,706	Point de rosée	46,3
5,832	0,380	46,8
4,661	0,673	47,0
2,054	1,200	47,4
1,556	1,556	48,5

ISOTHERME 132°. — Point de Gibbs.

Volume total	Vol. liquide	Pressions
11,689	»	38,4
10,518	»	41,0

ISOTHERME 132° *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
9,346	»	44,5
8,175	»	47,8
7,003	»	51,6
5,832	»	55,2
5,715	Point de rosée	55,6
4,661	0,380	55,6
3,489	0,849	55,6
1,673	1,673	55,6

ISOTHERME 138°,8

11,689	»	39,2
10,518	»	42,0
9,346	»	45,4
8,175	»	49,1
7,003	»	53,3
5,832	»	57,6
5,246	Point de rosée	59,6
3,489	0,439	60,6
2,903	1,054	60,9
2,025	1,644	61,1
1,820	1,820	61,2

ISOTHERME 144°4

11,689	»	39,7
10,518	»	43,0
9,346	»	46,4
8,175	»	50,2
7,003	»	54,4
5,832	»	59,0
4,661	Point de rosée	64,0
3,489	0,380	65,2
2,903	0,907	65,5

ISOTHERME 144°,4 *(suite)*

Volume total	Vol. liquide	Pressions
2,318	1,644	65,8
2,054	2,054	66,4

ISOTHERME 146°. — Critique

11,689	»	41,0
10,518	»	43,2
9,346	»	46,8
8,175	»	50,8
5,832	»	59,6
4,661	»	64,4
4,192	Point de rosée	64,6
3,196	0,614	66,0
2,903	0,849	66,6
2,083	2,083	67,4

ISOTHERME 147°,8. — Homogène gazeux.

11,689	»	41,2
10,518	»	43,4
9,346	»	47,0
8,175	»	51,0
7,003	»	55,0
5,832	»	60,0
4,661	»	65,0
2,054	»	72,4

Points de rosée et d'ébullition

Température	Volume	Pressions
141°	4,953	60,9
141°	1,995	62,8

4e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,3748 SO^2..... 0,6252

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},154$ $H = 739,6$ $T = 18^{\circ},6$

$m_1 = 0,04105$ $m_2 = 0,08753$

$$X_4 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,6810$$

Points de rosée.			*Points d'ébullition*		
Température	Volume	Pressions	Température	Volume	Pressions
115°,5	9,001	38,2	115°,5	1,381	40,6
128°	6,929	47,4	128°	1,481	48,5
137°,5	5,659	54,8	137°,5	1,615	56,2
145°	4,522	62,2	145°	1,782	63,4
150°	3,520	68,0	150°	1,982	69,4

5e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,2505 SO^2..... 0,7495

CONDITIONS INITIALES

$V = 49^{cc},953$ $H = 748$ $T = 14^{\circ},5$

$m_1 = 0,02644$ $m_2 = 0,10112$

$$X_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0,7927$$

Points de rosée			*Points d'ébullition*		
Température	Volume	Pressions	Température	Volume	Pressions
109°	10,772	35,2	109°	1,277	38,5
122°	7,727	44,5	122°	1,332	45,4
137°	5,651	55,0	137°	1,471	55,8
143°	4,516	61,3	143°	1,582	64,3
146°,5	3,713	65,0	146°,5	1,692	66,2
151°	3,436	69,0	151°	1,969	70,6
152°	3,409	70,2	152°	2,025	71,4
153°	Condensation retrograde aperçue : 71,4				

6e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,1252 SO^2..... 0,8748

CONDITIONS INITIALES

$V = 53^{cc},29$ $H = 730$ $T = 15°,8$

$m_1 = 0{,}01378$ $m_2 = 0{,}12310$

$$X_6 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{,}89933$$

Points de rosée			*Points d'ébullition*		
Température	**Volume**	**Pressions**	**Température**	**Volume**	**Pressions**
112°,4	9,140	36,5	112°,4	1,296	40,3
132°	6,128	50,6	132°	1,390	54,0
144°5	4,622	61,4	144°,5	1,547	64,7
148°	4,079	65,8	148°	1,610	67,2
155°,5	2,488	74,2	155°,5	2,488	74,2

7e Mélange

COMPOSITION EN VOLUMES

CH^3Cl..... 0,0554 SO^2..... 0,9446

CONDITIONS INITIALES

V = 52cc,082 H = 750 T = 15°

$m_1 = 0{,}00610$ $m_2 = 0{,}13288$

$$X_7 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{,}95610$$

Points de rosée			Points d'ébullition		
Température	Volume	Pressions	Température	Volume	Pressions
123°	7,600	44,8	123°	1,274	47,8
136°	5,568	55,5	136°	1,375	58,0
149°	3,941	68,2	149°	1,579	69,5
152°	3,281	70,8	152°	1,680	71,8
			155°,8 C	2,163 C	78,4 C

ERRATA

Page 52. — **Ligne limite n° 3.**

Température 70°	au lieu de 0,050	lire 0,066
Température 72°	au lieu de 0,050	lire 0,066
	au lieu de 0,103	lire 0,099
Température 74°	au lieu de 0,050	lire 0,066
	au lieu de 0,103	lire 0,099

Page 53. — **Ligne limite n° 4.**

Au lieu de *fig. 1,* pl. I lire *fig. 3,* pl. I.

Température 88°	au lieu de 0,043	lire 0,072
	au lieu de 92,4	lire 93,4
Température 89°,6	au lieu de 0,043	lire 0,072
	au lieu de 92	lire 93,2

Page 76. — **Ligne limite n° 4.**

Isotherme 78°,4	colonne P, au lieu de 50,3	lire 49,6
	colonne V, au lieu de 0,655	lire 0,590
Isotherme 86°	colonne Σ, au lieu de 1,220	lire 2,220

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE Ier

CHAPITRE II

CHAPITRE III

CHAPITRE IV

CHAPITRE V

CHAPITRE VI

CHAPITRE VII

CHAPITRE VIII

CHAPITRE IX

Bordeaux. — Imp. G. Gounouilhou, rue Guiraude, 11.

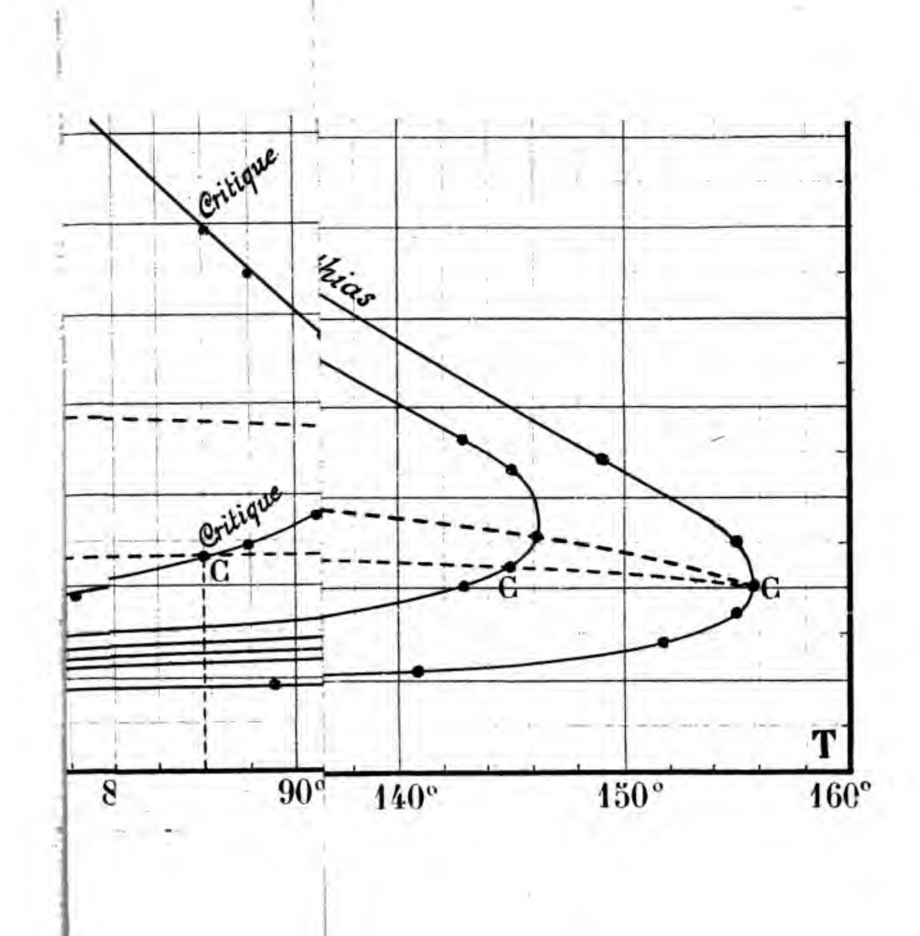

Critique
hias
Critique
C
C
C
T
8
90°
140°
150°
160°



Planche II

Fig. 2

T

160°

150°

140°

130°

120°

10°

T

0°

Planche IV

L

O

70

40

30

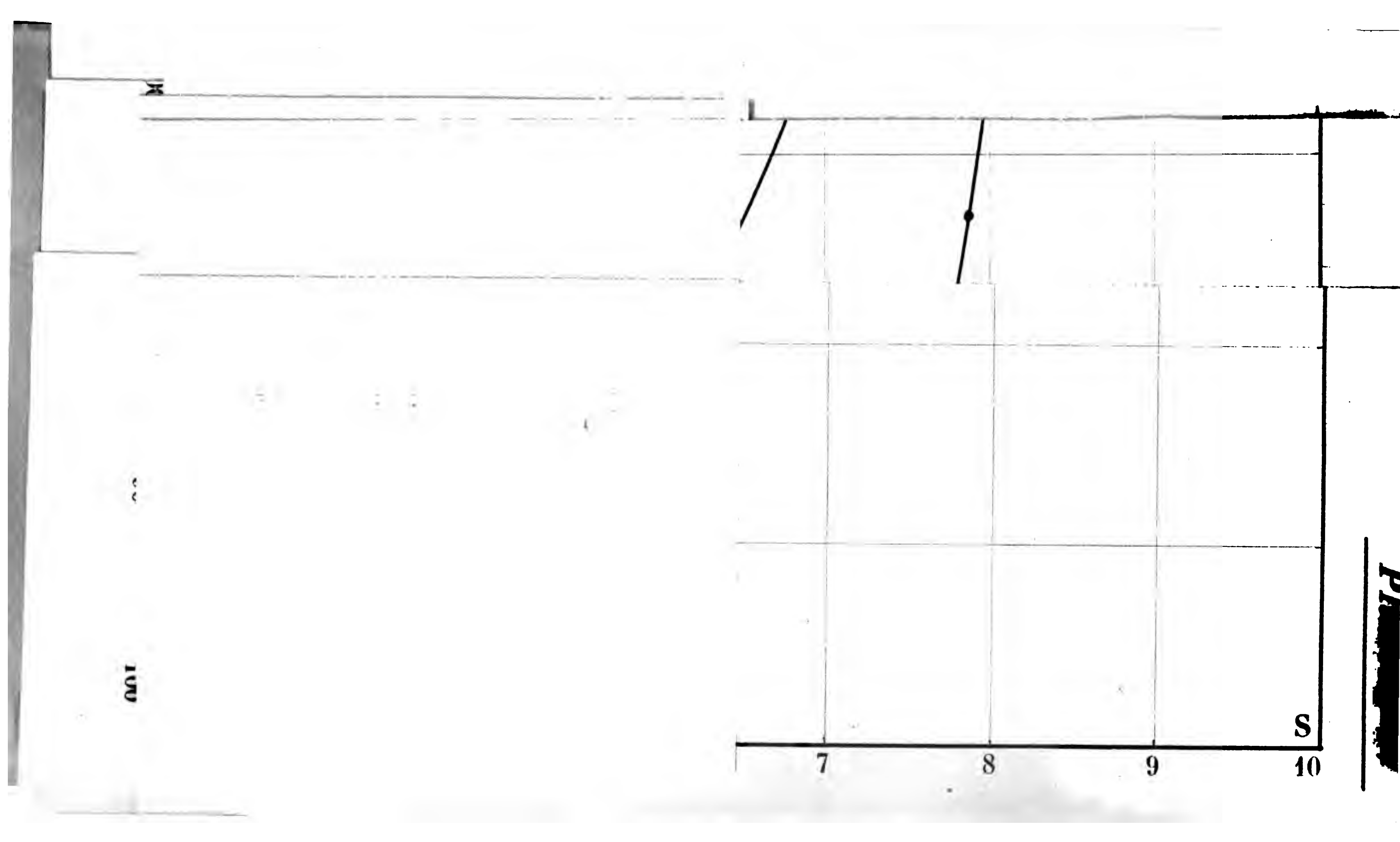
1

2

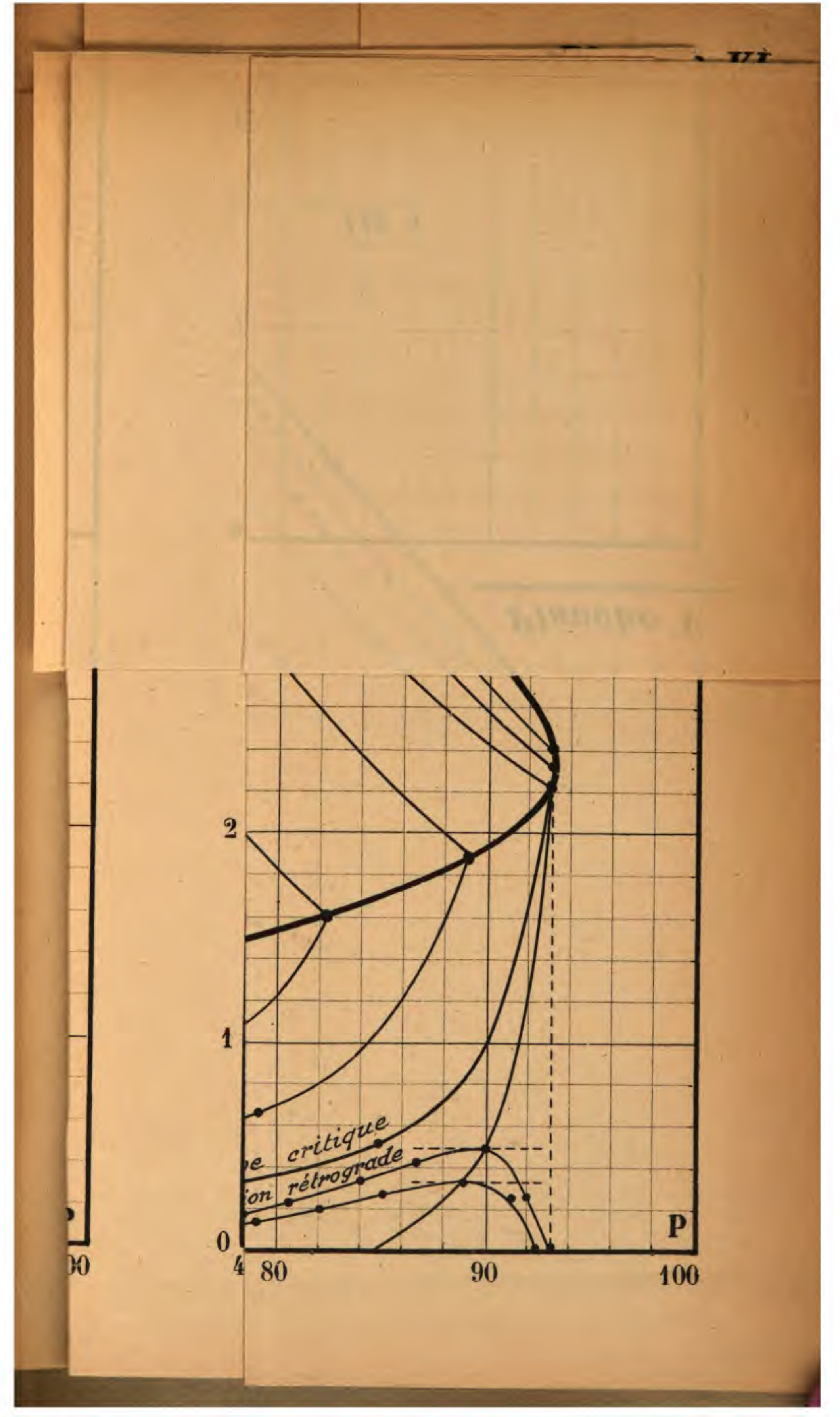
3

4

5

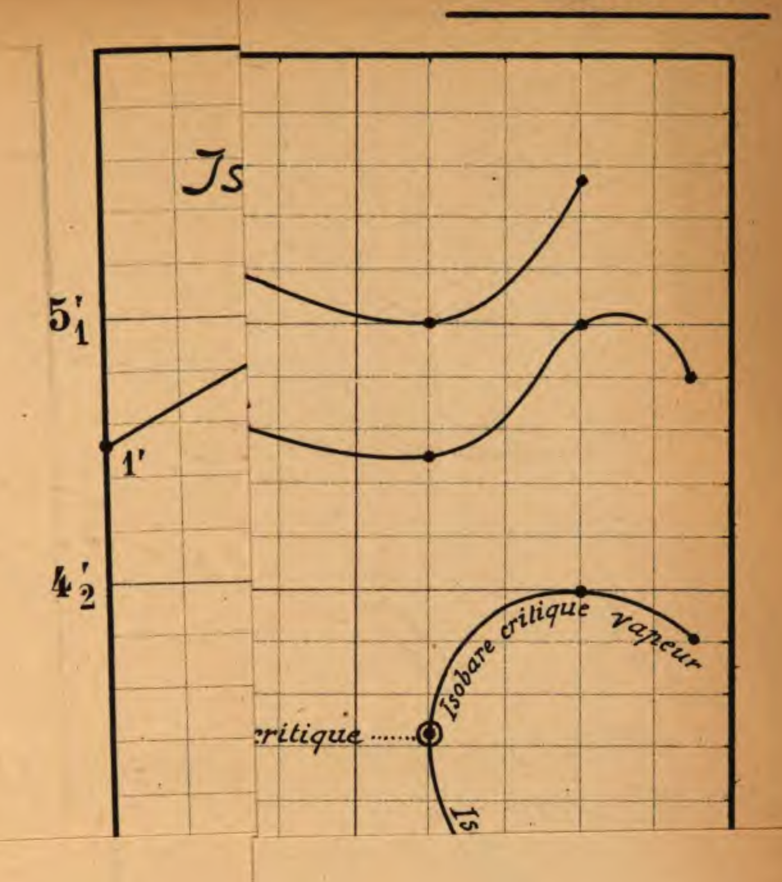


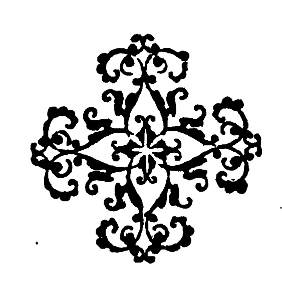
S
7
8
9
10



2
1
0
P
80
90
100
critique
rétrograde

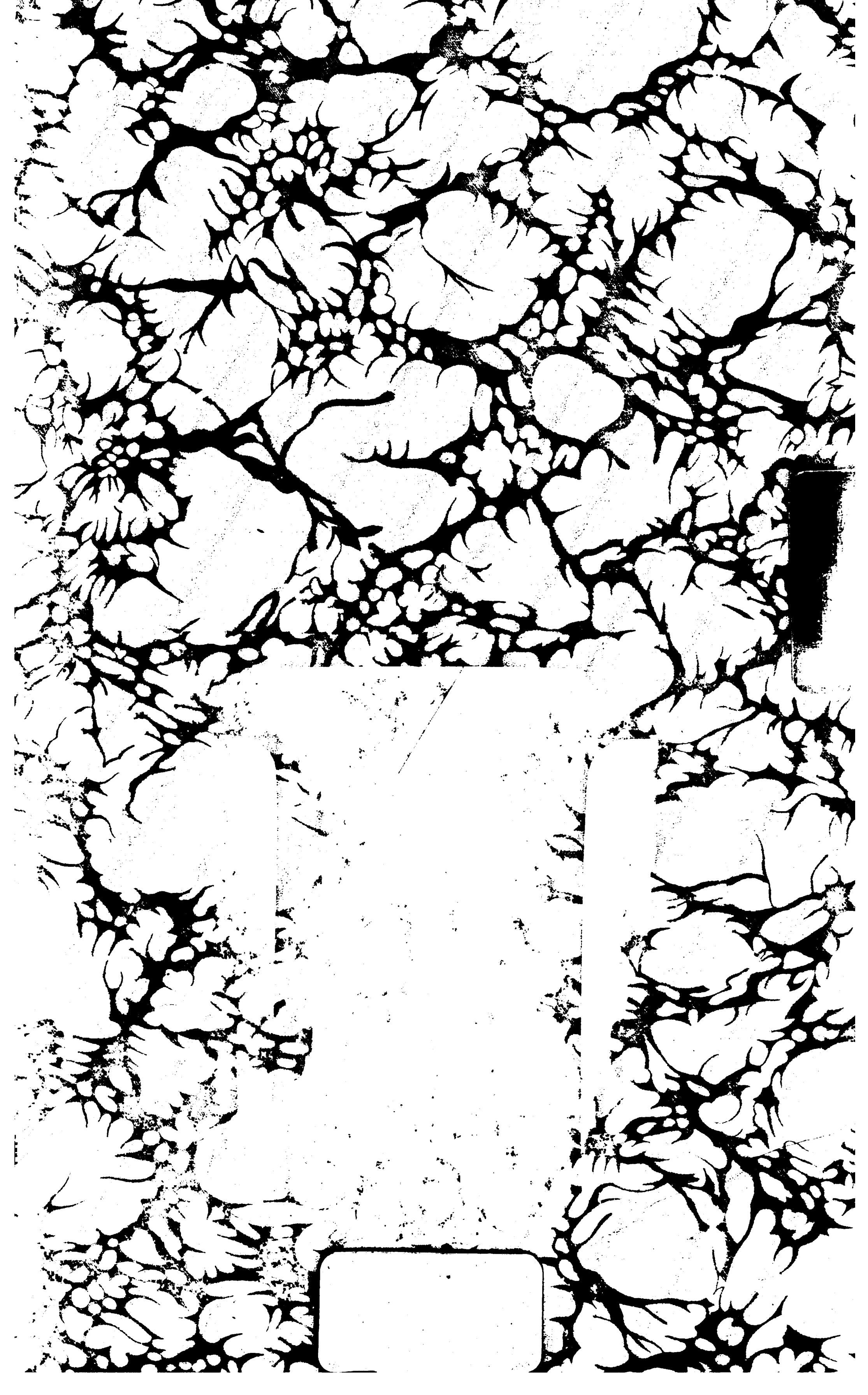
7.


Is
5'1
1'
4'2
Isobare critique
vapeur
critique
Is



Bordeaux. — Impr. G. G






HARVARD ENGINEERING SCHOOL